Photooximierung spezifisch deuterierter cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffe

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Ulrich Trense
aus Menzlin

1968

9715

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547601_0061

Photooximierung spezifisch deuterierter cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffe

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Ulrich Trense
aus Menzlin

1968

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 4.Juli 1968

Dekan : Professor Dr. H. Blume

1. Berichterstatter : Professor Dr. Eu. Müller

2. Berichterstatter : Professor Dr. M. Hanack

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter der Leitung von

Herrn Professor Dr. E u g e n M ü l l e r ,

dem Direktor des Chemischen Instituts der Universität Tübingen, ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer schulde ich großen Dank für sein stetes Interesse und die vielseitige Förderung dieser Arbeit.

INHALTSÜBERSICHT

Seite

THEORETISCHER TEIL

1. Allgemeines zur Photooximierung 1
2. Der Mechanismus der Photooximierung 3
3. Die Rolle der tertiären Wasserstoffatome bei der Photooximierung 1o
4. Problemstellung dieser Arbeit 12
5. Versuche zur Lösung der gestellten Aufgabe 13
   A. Bisherige Arbeiten 13
   B. Eigene Versuche 14
      Herstellung der deuterierten Kohlenwasserstoffe. 15
      Versuche zur Herstellung von Dekalin-9,1o-d_2 . . 15
      Dekalin-9-d 17
      Methylcyclohexan-1,7-d_2 18
      7,7-Dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan-1-d 19
      Bicyclo(2.2.1)heptan-1,4,7-d_3 . . . . . 2o
      Bicyclo(2.2.2)octan-1-d 28
      Adamantan-1,3,5,7-d_4 . . . . . 3o
      Durchführung der Photooximierungsversuche . . . 31
      Aufarbeitung der Proben für die massenspektrometrische Deuteriumbestimmung 34
      Durchführung und Auswertung der Deuteriumbestimmung 36
      Diskussion der Ergebnisse 45
      Zusammenfassung 51

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeines 53
2. Herstellung der deuterierten Kohlenwasserstoffe . . 54
      Versuche zur Herstellung von Dekalin-9,1o-d_2 . . 54
      Dekalin-9-d 57
      Methylcyclohexan-1,7-d_2 57

Seite

7,7-Dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan-1-d 58
Bicyclo(2.2.1)heptan-1,4,7-d_3 . . . . . 6o
Bicyclo(2.2.2)octan-1-d 62
Adamantan-1,3,5,7-d_4 63
3. Photooximierungsversuche
a) Apparatives 63
b) Allgemeine Arbeitsvorschrift für Photooximierungen 65
c) Herstellung von Derivaten der Oxime für die Deuteriumbestimmung 66
d) Photooximierung der einzelnen Kohlenwasserstoffe 67
Literaturverzeichnis 7o

THEORETISCHER TEIL

1. Allgemeines zur Photooximierung

Unter Photooximierung versteht man die Bildung von Oximen aus gesättigten aliphatischen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen und nitrosierend wirkenden Agentien unter Lichteinwirkung.

Dieses Verfahren geht auf eine zufällige Entdeckung E.V. Lynns [1] im Jahre 1919 zurück. Lynn ließ eine Lösung von Nitrosylchlorid in n-Heptan einen Tag lang im Sonnenlicht stehen und beobachtete, daß die rotbraune Lösung zunächst blau und dann farblos wurde. Am Boden des Gefäßes schied sich eine zähe gelbe Flüssigkeit ab; außerdem entwickelte sich ein Gas. Lynn identifizierte die gelbe Flüssigkeit als ein Gemisch von Hydrochloriden der verschiedenen isomeren Heptanonoxime. Das Gas bestand zur Hauptsache aus Chlorwasserstoff. Auf Grund dieser Feststellungen gab Lynn für den Ablauf der Reaktion zwei Gleichungen an, die grundsätzlich auch heute noch gültig sind:

$$C_7H_{16} + NOCl \longrightarrow C_7H_{15}\text{-}NO + HCl \qquad (1)$$

$$C_7H_{15}\text{-}NO \longrightarrow C_7H_{14}{=}NOH \qquad (2)$$

Demnach entsteht aus n-Heptan und Nitrosylchlorid unter Einwirkung des Sonnenlichts zunächst eine aliphatische Nitrosoverbindung, die sich, wie seit den Arbeiten Pilotys [2] um die Jahrhundertwende bekannt ist, in das isomere Oxim umlagert.

In den folgenden drei Jahrzehnten fand die Photooximierung wenig Beachtung. Erst in den letzten Jahren des zweiten Weltkriegs, vor allem aber seit 1953 , ist die Reaktion intensiv untersucht worden. Der Grund hierfür ist vor allem in der Tatsache zu suchen, daß die photochemisch erhaltenen Oxime leicht in polymerisationsfähige Lactame überführt werden können. Da die Photooximierung die Oximherstellung aus

den Kohlenwasserstoffen in einem Schritt ermöglicht, kann man auf ihr eine Polyamidsynthese aufbauen, die wegen ihrer wenigen Reaktionsstufen im Prinzip allen anderen bisher gebräuchlichen Verfahren zur Polyamidherstellung überlegen ist.
Vor allem von Eu. Müller und Mitarbeitern wurden seit 1944 die präparativen Möglichkeiten der Reaktion bearbeitet und eine Reihe von Untersuchungen über den Reaktionsablauf angestellt. So wurde das Verfahren auf die homologe Reihe der Cycloalkane vom Cyclobutan bis zum Cyclododecan angewendet [3], auf verschiedene alkylierte Cyclohexane [4], auf Bicyclen wie Norbornan [5], Dekalin [6] und Tetralin [7] sowie auf tricyclische Kohlenwasserstoffe vom Typ des Adamantans [5].

Im Verlaufe dieser Arbeiten zeigte sich, daß die Photooximierung neben ihrer Bedeutung für Synthesen im technischen Maßstab auch der präparativen organischen Chemie methodische Fortschritte gebracht hat. Zum Beispiel lassen sich durch dieses Verfahren bestimmte bisher schwer zugängliche sekundäre Substitutionsprodukte von Cycloaliphaten wie das Adamantanonoxim leicht und ohne Verunreinigung durch Nebenprodukte herstellen.
Vom gleichen Arbeitskreis wurden weitere präparative Aspekte der Photooximierung behandelt; unter anderem das Mengenverhältnis der als Oximierungsmittel eingesetzten Gase NO und Cl_2 [8], die Vereinigung dieser Gase an einem Katalysator[3], der Zusatz von gasförmigem Chlorwasserstoff zum Reaktionsgemisch [9] und der Einfluß der Temperatur auf den Reaktionsablauf. Von Müller, Fiedler und Heiß [10] wurde die Quantenausbeute der Reaktion in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts gemessen.

Bei der Durchführung einer Photooximierung im Laboratoriumsmaßstab geht man gewöhnlich so vor, daß man den Kohlenwasserstoff rein oder mit Tetrachlormethan verdünnt einsetzt. Als Oximierungsreagens verwendet man meistens Nitrosylchlorid, das entweder vorher hergestellt oder durch Vereinigung von NO und Cl_2 an einem Katalysator während der Reaktion außerhalb des Reaktionsgefäßes gebildet wird. Zusammen mit dem Nitrosylchlorid wird gasförmiger Chlorwasserstoff im Überschuß in das

Reaktionsgefäß geleitet. Zur Belichtung der Reaktionslösung werden bevorzugt Quecksilberhochdrucklampen eingesetzt, die zur Erzeugung verstärkter Strahlung in den langwelligen Bereichen des Spektrums mit Zusätzen anderer Metalle, wie z.B. Thallium, versehen sein können. Zur Eliminierung kurzwelliger Strahlung werden oft Filter in den Strahlengang eingesetzt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich als zähflüssiges oder kristallines Oximhydrochlorid ab. Durch Behandlung mit Basen erhält man das freie Oxim. Die Übertragung der Reaktion in den technischen Maßstab wurde in Deutschland von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik und in Japan von der Firma Toyo Rayon durchgeführt.
Im Jahre 1965 wurden von der Firma Toyo Rayon 53 t Caprolactam pro Tag durch Photooximierung hergestellt [11]. Inzwischen ist die Tagesproduktion auf 12o t erhöht worden [12].
Über das Gesamtgebiet der Photooximierung ist in mehreren zusammenfassenden Darstellungen berichtet worden [13)14)15)].

2. Der Mechanismus der Photooximierung

Der Reaktionsablauf bei der Photooximierung ist bis heute nicht vollständig bekannt.
Man kann die Reaktion als einen radikalisch verlaufenden Dreistufenprozeß auffassen, dem sich als vierter Schritt die Nitroso-Oxim-Umlagerung anschließt:

$$NOCl \xrightarrow{h\cdot\nu} \cdot NO + Cl\cdot \qquad (3)$$

$$RH_2 + \cdot Cl \longrightarrow RH\cdot + HCl \qquad (4)$$

$$RH\cdot + \cdot NO \longrightarrow RH\text{-}NO \qquad (5)$$

$$RH\text{-}NO \longrightarrow R{=}NOH \qquad (6)$$

$$R{=}NOH + HCl \longrightarrow R{=}NOH \cdot HCl \qquad (7)$$

Nach dieser mechanistischen Vorstellung schließt sich an die Photolyse des Nitrosylchlorids (3) die Alkylradikalbildung (4) an. Die entstehenden Alkylradikale werden sofort durch NO-Radikale abgefangen (5); das Abfangprodukt, die monomere

aliphatische Nitrosoverbindung, kann sich unter Katalyse durch HCl und Licht in das Oxim umlagern (6). Als Oximhydrochlorid, das im Reaktionsmedium unlöslich ist, wird es aus dem reagierenden System entfernt (7).

Der erste der Schritte, die Nitrosylchloridphotolyse (3), scheint ohne weiteres möglich zu sein, wenn man die energetischen Verhältnisse dieses Vorgangs betrachtet. Nach thermodynamischen Messungen [16] sind zur Spaltung der Cl-NO-Bindung etwa 38 kcal pro Mol notwendig. Diese Energie wird schon von Lichtquanten der Wellenlänge 75o nm aufgebracht. Da die Absorption des Nitrosylchlorids (Abb. 1) bei 64o nm beginnt, sollte Licht aller Wellenlängen, sofern es vom Nitrosylchlorid absorbiert wird, die Spaltung des Moleküls bewirken. Diese Überlegung gilt auf jeden Fall für die Photolyse des gasförmigen Nitrosylchlorids, wie Messungen der Quantenausbeute des Nitrosylchloridzerfalls von Kistiakowsky [18] ergeben haben. Im Wellenlängenbereich zwischen 635 und 365 nm beträgt der Wert der Quantenausbeute 2 , ein Befund, der am besten durch folgenden zweistufigen Zerfallsmechanismus erklärt werden kann:

$$NOCl \longrightarrow \cdot NO + Cl\cdot \qquad (8)$$

$$\cdot Cl + NOCl \longrightarrow \cdot NO + Cl_2 \qquad (9)$$

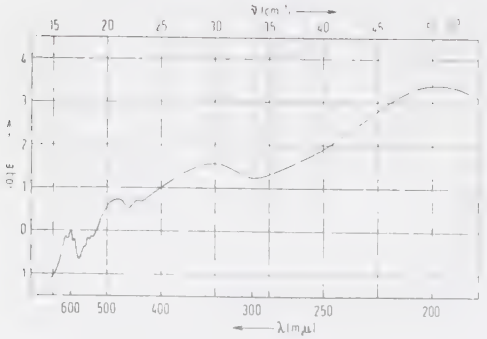


Abbildung 1 : Absorptionsspektrum von Nitrosylchlorid [17]

Andere Verhältnisse herrschen dagegen, wenn die gleiche Reaktion in einem Lösungsmittel durchgeführt wird. Atwood und Rollefson [19] fanden für die Quantenausbeute der NOCl-Photolyse in CCl_4 im Wellenlängenbereich von 365-579 nm Werte zwischen o,5 und o,7 . Das Lösungsmittel zeigt also einen deutlichen inhibierenden Einfluß auf die Photolyse des Nitrosylchlorids, der vermutlich darauf zurückzuführen ist, daß angeregte Nitrosylchloridmoleküle durch Zusammenstöße mit den Molekülen des Lösungsmittels desaktiviert werden. An der grundsätzlichen Möglichkeit, daß für die Reaktion mit dem Kohlenwasserstoff Chloratome zur Verfügung stehen, ändert sich jedoch nichts.

Der zweite Reaktionsschritt - die Bildung von Alkylradikalen aus Kohlenwasserstoffen und Chloratomen - ist von verwandten Reaktionen wie der Photochlorierung her so geläufig, daß seine Ubertragung auf die Photooximierung eine sehr naheliegende Annahme ist.

Auch der nächste Schritt - das Abfangen der Alkylradikale durch das bei der Nitrosylchloridphotolyse entstandene NO - ist ein seit langem bekannter Vorgang, [20] der seine Entsprechung in mehreren ähnlichen Reaktionen findet, bei denen anstelle des ·NO-Radikals andere Atomgruppierungen als dritter Reaktionspartner auftreten, so zum Beispiel $\cdot SO_2Cl$ bei der Sulfochlorierung [21], ·SCl bei der Sulfenchlorierung [22], ·COCl bei der Carboxylierung [23], ·CN bei der Cyanierung [24] und ·SCN bei der Rhodanierung [25].

Eine genauere Betrachtung dieser zunächst einfach und einleuchtend erscheinenden Vorstellungen läßt jedoch erhebliche Unstimmigkeiten erkennen. Es wurde angenommen, daß der Reaktionsschritt (4), die Bildung von Alkylradikalen, bei der Photo-

$$RH_2 + Cl\cdot \longrightarrow RH\cdot + HCl \qquad (4)$$

oximierung und bei der Photochlorierung gleichermaßen auftritt. Falls das Chloratom einen Stoff mit mehreren ungleichwertigen CH_2-Gruppen angreift, wird das Mengenverhältnis der auftretenden isomeren Endprodukte nur durch diesen Schritt bestimmt, denn durch ihn wird der Ort der Substitution festgelegt; er ändert sich im weiteren Verlauf der Reaktion nicht mehr.

Demnach müssen Photooximierung und Photochlorierung beim gleichen Reaktionspartner auch die gleiche relative Produktverteilung liefern. Als geeignete Vergleichspartner können die 1-n-Alkylchloride angesehen werden. Die folgende Zusammenstellung gibt eine Übersicht über die Produktverteilung bei der Photochlorierung des 1-Chlor-n-butans [26] und des 1-Chlor-n-hexans [27] im Vergleich zur Verteilung der Photooximierungsprodukte [28] beider Stoffe.

Photochlorierung von
$ClCH_2-CH_2-CH_2-CH_3$:

$Cl_2HC-CH_2-CH_2-CH_3$: 7,8 %
$ClH_2C-CHCl-CH_2-CH_3$: 23,5 %
$ClH_2C-CH_2-CHCl-CH_3$: 49,2 %
$ClH_2C-CH_2-CH_2-CClH_2$: 19,5 %

Photooximierung von
$ClCH_2-CH_2-CH_2-CH_3$:

$ClCH_2-CH_2-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-CH_3$: 100 %

Photochlorierung von
$ClH_2C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$:

$Cl_2HC-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$: 3,0 %
$ClH_2C-CHCl-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$: 8,3 %
$ClCH-CH_2-CHCl-CH_2-CH_2-CH_3$: 19,3 %
$ClCH-CH_2-CH_2-CHCl-CH_2-CH_3$: 27,3 %
$ClCH-CH_2-CH_2-CH_2-CHCl-CH_3$: 27,8 %
$ClCH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2Cl$: 14,3 %

Photooximierung von
$ClCH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$:

$ClCH_2-CH_2-CH_2-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-CH_2-CH_3$: 16,5 %

$ClCH_2-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-CH_3$: 83,5 %

Abgesehen davon, daß bei der Photochlorierung auch die endständigen Positionen angegriffen werden, bei der Photooximierung dagegen nicht, beobachtet man, daß die Substitution

vorwiegend an den elektronenreichen Stellen des Moleküls eintritt, also an den C-Atomen, die vom elektronenanziehenden Chlorsubstituenten möglichst weit entfernt sind. Dieser Effekt zeigt sich aber bei der Photooximierung bedeutend stärker als bei der Photochlorierung. Besonders auffällig ist, daß bei der Photooximierung des 1-Chlor-hexans die 2- und 3-Position überhaupt nicht angegriffen werden. Offensichtlich läßt sich der Substitutionsort bei der Photooximierung ganz erheblich mehr durch induktive Einflüsse im Substrat beeinflussen als bei der Photochlorierung. Dieser Befund aber macht es zweifelhaft, daß in beiden Reaktionen gleichermaßen Chloratome als Alkylradikalbildner auftreten.

Bei Gültigkeit der oben geschilderten Annahmen wäre zu erwarten, daß bei der Photooximierung die Reaktion der Alkylradikale mit nicht gespaltenem NOCl (1o) + (11) eine Rolle spielt.

$$RH\cdot + NOCl \longrightarrow RH\text{-}NO + Cl\cdot \qquad (1o)$$

$$RH\cdot + NOCl \longrightarrow RH\text{-}Cl + \cdot NO \qquad (11)$$

Diese Teilreaktionen entsprächen dem Kettenfortpflanzungsschritt bei der Photochlorierung (12) und müßten zur Bildung von Alkylchloriden führen. Außerdem wäre die Photooximierung

$$R\cdot + Cl_2 \longrightarrow RCl + Cl\cdot \qquad (12)$$

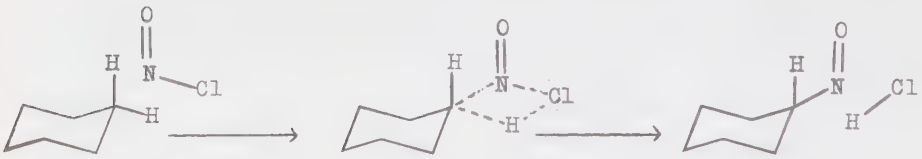
dann eine Kettenreaktion mit einer größeren Quantenausbeute als 1 . Beide Effekte sind jedoch nicht beobachtet worden. Die maximale Quantenausbeute beträgt vielmehr o,9o bei 436 nm [1o]. Ein weiterer auffallender Unterschied zwischen den beiden hier verglichenen Reaktionen ergibt sich aus einem Vergleich der Reaktivität primärer, sekundärer und tertiärer C-H-Bindungen. Durch die Arbeiten von Hass [29] und Asinger [3o] ist seit längerer Zeit bekannt, daß sich die relativen Reaktivitäten der drei genannten Bindungsarten bei der Photochlorierung wie 1 : 3,3 : 4,4 verhalten. Ein Kohlenwasserstoff wie das 2,2,4-Trimethylpentan mit 15 primären, 2 sekundären und einer tertiären C-H-Bindung läßt bei Berücksichtigung der relativen Reaktivitäten und der Zahl der verschiedenen Bindungen zu über 5o % primäre Photochlorierungsprodukte erwarten.

Bei der Photooximierung dieses Kohlenwasserstoffs durch Baumgartner [28] und Mitarbeiter entstand jedoch ausschließlich das 2,2,4-Trimethylpentanon-3-oxim, also nur das Produkt eines Angriffs auf die sekundären C-H-Bindungen. Ganz entsprechend reagiert das strukturell ähnliche 2,4-Dimethylpentan. Diese auffallende Selektivität der Photooximierung im Vergleich zur Photochlorierung steht nicht im Einklang mit der Vorstellung, daß der Primärangriff bei der Photooximierung durch Chloratome ausgelöst wird.

Schließlich ist es bisher nicht gelungen, die bei der photolytischen Zersetzung von Nitrosylchlorid eventuell auftretenden Radikale durch ESR-Spektroskopie direkt nachzuweisen [31].

Alle diese Unstimmigkeiten führten zum Vorschlag eines neuen Reaktionsmechanismus für die Photooximierung durch Eu.Müller[3]. Es handelt sich hierbei um einen Reaktionsablauf, der über einen viergliedrigen zyklischen Übergangszustand führt (13),

(13)



einen Vierzentrenmechanismus also, bei dem freie Radikale nicht auftreten. Es werden bei diesem Übergangszustand vermutlich völlig andere sterische Bedingungen herrschen als bei einem radikalischen Angriff. Auch induktive Effekte werden sich anders auswirken als beim Primärangriff eines Chloratoms. Hierin liegt eventuell eine Erklärung für die erstaunliche Selektivität der Photooximierung, die für eine Radikalreaktion sehr ungewöhnlich ist.

Schon vor längerer Zeit wurde von russischen Autoren [32] daraufhingewiesen, daß auch dann, wenn eine NOCl-Photolyse zu Radikalen bei der Photooximierung angenommen wird, die beiden entstandenen Radikale von vielen Schichten der Kohlen-

wasserstoffmoleküle umgeben sind und daher als Radikalpaar, nicht aber als freie und voneinander unabhängige Radikale reagieren werden. Wenn in diesem "Lösungsmittelkäfig" sich durch Wasserstoffabstraktion das Alkylradikal gebildet hat, so wird sich das NO-Radikal immer noch in allernächster Nähe aufhalten und als bevorzugter Reaktionspartner für das Alkylradikal in Frage kommen. Auf diese Weise wäre die Nitrosierung gegenüber allen anderen Reaktionsmöglichkeiten für das Alkylradikal bevorzugt. Ein derartiger "Käfigeffekt" des Lösungsmittels konnte durch folgenden Versuch direkt nachgewiesen werden [33]: Ein Gemisch von Azomethan und Azomethan-d_6 wurde sowohl in der Gasphase als auch gelöst in Isooctan photolytisch zersetzt. Bei der Gasphasenreaktion fand man die Moleküle $H_3C\text{-}CH_3$, $H_3C\text{-}CD_3$ und $D_3C\text{-}CD_3$ in dem Mengenverhältnis, das zu erwarten war, wenn man eine Radikalkombination nach rein statistischen Gesetzen annahm. Bei der Photolyse im Lösungsmittel traten ausschließlich die Moleküle $H_3C\text{-}CH_3$ und $D_3C\text{-}CD_3$ auf. Aus diesem Ergebnis geht ganz eindeutig hervor, daß nach der Eliminierung des Stickstoffs nur paarweise Dimerisierung von Methylradikalen, die aus dem gleichen Azomethanmolekül stammen, eingetreten ist.

Als Verallgemeinerung kann man ableiten, daß in einem Lösungsmittel die Lebensdauer kurzlebiger Radikale nicht ausreicht, den Lösungsmittelkäfig zu verlassen, sondern daß innerhalb des Käfigs Reaktion mit dem nächsten geeigneten Partner eintritt.

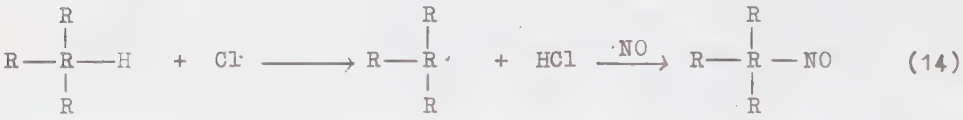
Bei den derzeitigen Kenntnissen vom Reaktionsablauf der Photooximierung ist es nicht möglich, zwischen der Vorstellung eines Vierzentrenmechanismus und der einer Radikalreaktion innerhalb eines durch Lösungsmittelmoleküle begrenzten Raumes von der Größenordnung molekularer Dimensionen zu unterscheiden.

Insbesondere liegen bisher keine experimentellen Ergebnisse vor, die entweder auf eine synchrone Elektronenumgruppierung hinweisen, welche gewöhnlich als Kennzeichen von Mehrzentrenreaktionen angesehen wird [34], oder aber auf eine zeitliche Reihenfolge der einzelnen Reaktionsschritte, die für eine Radikalreaktion sprechen würde.

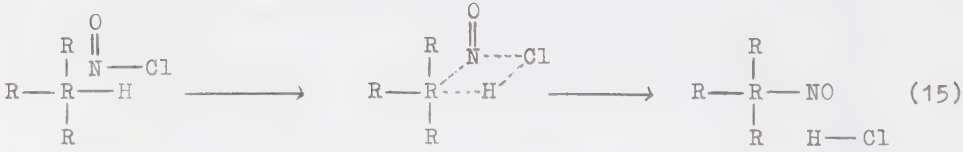
Gleich welchen Mechanismus man auch immer für den Primärangriff und den Nitrosierungsschritt annehmen mag, das Ergebnis ist in jedem Fall eine sekundäre Nitrosoverbindung in monomerer Form. Vor allem durch kinetische Untersuchungen von Pritzkow [35] und Mitarbeitern wurde gezeigt, daß derartige Verbindungen unter den bei der Photooximierung üblichen Bedingungen (Anwesenheit von HCl in einem inerten Lösungsmittel) vollständig in Oxime umgelagert werden. Der letzte, zum Oxim führende Schritt der Photooximierung kann daher als gesichert angesehen werden.

3. Die Rolle der tertiären Wasserstoffatome bei der Photooximierung

Wie auf Seite 7 erwähnt wurde, zeichnen sich bei einer typischen Radikalkettenreaktion wie der Photochlorierung die tertiären C-H-Bindungen durch besonders hohe Reaktivität aus. Wenn man nun auch die Photooximierung rein formal nach einem radikalischen (14) oder einem Vierzentrenmechanismus (15)



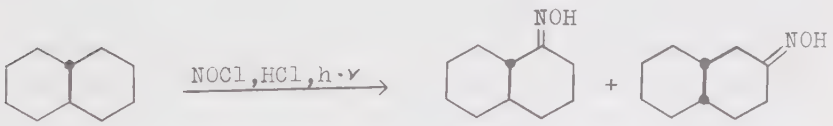
(14)



(15)

auf eine tertiäre C-H-Bindung anwendet, so wäre als Ergebnis eine tertiäre Nitrosoverbindung zu erwarten. Da am α-Kohlenstoffatom in diesem Fall kein Wasserstoff vorhanden ist, kann keine Umlagerung zum Oxim eintreten. Bei der Photooximierung von Kohlenwasserstoffen, die primäre, sekundäre und tertiäre C-H-Bindungen enthalten, ist jedoch lediglich der Angriff

der sekundären Bindungen beobachtet worden. Beim Versuch, das 2,3,4-Trimethyl-pentan zu photooximieren, also einen Kohlenwasserstoff ohne sekundäre C-H-Bindungen, trat eine sehr langsame Reaktion mit Nitrosylchlorid ein [36]. Es konnte jedoch kein tertiäres Nitrosoderivat als Reaktionsprodukt nachgewiesen werden. Nach Pritzkow [35] können tertiäre Nitrosoverbindungen unter HNO-Eliminierung zu Olefinen weiterreagieren. Unter den Bedingungen der Photooximierung würden Olefine durch Anlagerung von NOCl in vicinale Chlornitrosoverbindungen bzw. in α-Chloroxime übergehen. Auch diese Stoffe sind unter den Reaktionsprodukten von Photooximierungen zumindest nicht in größerer Menge nachgewiesen worden. Es liegen jedoch andere Beobachtungen vor, nach denen zu vermuten ist, daß tertiäre Wasserstoffatome bei Kohlenwasserstoffen bestimmter Struktur eine wichtige Rolle bei der photochemischen Bildung der Oxime spielen könnten. Im Jahre 1959 berichteten Eu. Müller und U. Heuschkel [6] in einer Arbeit über die Photooximierung des Dekalins, daß man aus reinem trans-Dekalin etwa gleiche Mengen trans-α-Dekalonoxim und cis-ß-Dekalonoxim erhielte.



Dieser ungewöhnliche Wechsel der Konfiguration wurde von den Autoren so gedeutet, daß der Primärangriff der Reaktion in der 9-Stellung des Dekalins, also an der tertiären C-H-Bindung erfolgt sein müsse. Das so entstandene 9-Dekalylradikal mit vermutlich planarer Konfiguration könne dann nach einer intramolekularen Radikalotropie in die 2-Stellung in das cis-ß-Dekalonoxim übergehen.

Weiterhin beobachteten Eu. Müller und G. Fiedler [5], daß sich das Adamantan mit 63 % Ausbeute in völlig reines 2-Adamantanonoxim überführen läßt. Dieses Ergebnis ist auffallend, denn die meisten Substitutionsreaktionen am Adamantan, wie die Bromierung [37], die Nitrierung [38], die Ritter-Reaktion [39]

und die Carboxylierung nach Koch und Haaf [40] liefern in hoher Ausbeute die 1-Substitutionsprodukte, andere Reaktionen wie Chlorierung [38] und Hydroxylierung mit Peressigsäure [41] liefern Gemische aus den 1- und 2-Derivaten. Zur Deutung des vollkommen selektiven Reaktionsablaufs bei der Photooximierung des Adamantans wurde verschiedentlich die Vermutung geäußert [5)42)], daß auch bei dieser Reaktion der Primärangriff zumindest teilweise an der reaktiven tertiären C-H-Bindung des Adamantans stattfinde, und daß hierauf eine Radikalotropie oder Gerüstumlagerung zum sekundären Substitutionsprodukt führe.

Von Müller und Fiedler [5] wurden auch Bicyclen mit verschieden starker Ringspannung photooximiert und in allen Fällen gute Ausbeuten an sekundären Substitutionsprodukten erhalten. Auf alle Verbindungen der genannten Struktur läßt sich die Hypothese eines Primärangriffs am Brückenkopf und einer anschließenden Radikalotropie formal anwenden .
Wie in dieser Arbeit (S. 46) noch ausführlich diskutiert werden wird, hängt die Reaktivität der tertiären C-H-Bindung sehr stark von der Ringspannung und Struktur des zugrundeliegenden Systems ab. Daher ist zu erwarten, daß der Primärangriff am Brückenkopf und die anschließende Radikalotropie - wenn sie überhaupt auftreten - bei den verschiedenen bicyclischen Kohlenwasserstoffen in ganz unterschiedlichem Ausmaß am Gesamtablauf der Reaktion teilhaben.

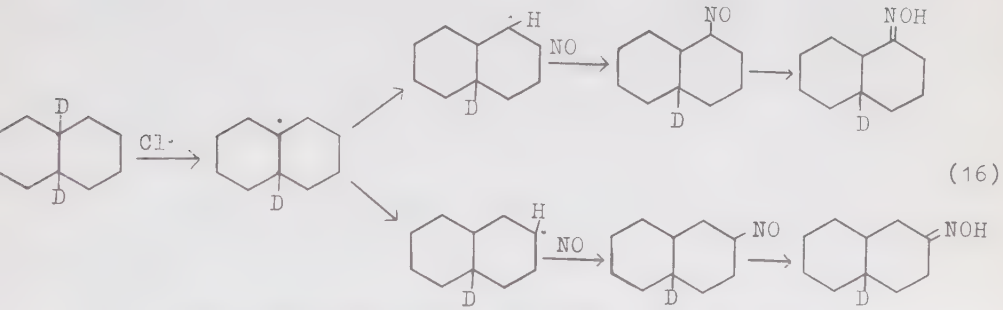
4. Problemstellung dieser Arbeit

Es sollte untersucht werden, ob beim Ablauf der Photooximierung die tertiären C-H-Bindungen der Kohlenwasserstoffe an der Oximbildung irgendwie beteiligt sind. Insbesondere ist der Mechanismus der Photooximierung des Dekalins, des Adamantans sowie einiger gespannter bicyclischer Kohlenwasserstoffe näher zu untersuchen.

5. Versuche zur Lösung der gestellten Aufgabe

A. Bisherige Arbeiten

Von G. Baumeyer [43] wurde versucht, anstelle von Dekalin das 9.10-Dideuterodekalin zu photooximieren. Falls die erhaltenen Photooximierungsprodukte ganz oder teilweise durch Beteiligung der tertiären Positionen entstehen, ist zu erwarten, daß bei ihnen die Hälfte des ursprünglichen Deuteriumgehalts ganz - oder je nach Anteil des erwähnten Mechanismus am gesamten Reaktionsablauf - teilweise durch Wasserstoff ersetzt ist (16).



(16)

(Schematischer Reaktionsablauf, ohne Berücksichtigung der cis-trans-Isomerie beim Dekalin und seinen Derivaten)

Baumeyer setzte ein durch katalytische Deuterierung von Δ9,10-Octalin erhaltenes Isomerengemisch ein. Von den Reaktionsprodukten konnte er das trans-α-Dekalonoxim isolieren. Die Bestimmung des Gesamtdeuteriumgehalts durch Verbrennung der Probe, Reduktion der Verbrennungsprodukte zu H_2, HD und D_2 und anschließende gaschromatographische Deuteriumbestimmung ergab eine Abnahme des Deuteriumgehalts gegenüber der Ausgangsverbindung um etwa 15 %. Baumeyer zog aus diesem Ergebnis den Schluß, daß das untersuchte Reaktionsprodukt zum Teil über den genannten Reaktionsablauf entstanden sei.

B. Eigene Versuche

Es kann davon ausgegangen werden, daß die von Baumeyer angewandte Methode, in den zu oximierenden Kohlenwasserstoffen bestimmte Wasserstoffatome durch Deuterium zu ersetzen und aus dem Deuteriumgehalt der Reaktionsprodukte Rückschlüsse auf die Beteiligung der C-D-Bindung am Reaktionsablauf zu ziehen, für die gestellte Aufgabe die einfachste und beweiskräftigste Untersuchungsmethode ist. Der Primärschritt der Photooximierung setzt immer die Lösung einer C-H-Bindung voraus, gleichgültig, welche mechanistischen Maßnahmen man zusätzlich macht. Das Wasserstoffatom der am Primärschritt beteiligten C-H-Bindung kann sich nach vollzogener Reaktion nicht mehr an seinem ursprünglichen Ort befinden. Wenn man das betreffende Wasserstoffatom durch Deuterium ersetzt und nach der Reaktion feststellt, ob sich das Deuterium noch im Molekül befindet oder nicht, so ist eine vollkommen eindeutige Aussage über die Beteiligung oder Nichtbeteiligung der betreffenden C-D-Bindung am Reaktionsgeschehen möglich.

Zur Lösung der gestellten Aufgabe wurde geplant, als Ausgangsstoffe für Photooximierungen eine Reihe von Kohlenwasserstoffen zu synthetisieren, deren tertiäre Positionen ganz oder teilweise mit Deuterium markiert sind. Zunächst sollten Baumeyers Versuche mit dem 9,10-Dideuterodekalin wiederholt werden. Für die Synthese weiterer deuterierter Kohlenwasserstoffe waren folgende Gesichtspunkte wesentlich:

1) Das Syntheseverfahren muß selektiv sein; es muß ausschließlich Deuterierung in der tertiären Position eintreten. Methoden, die auch zur Deuterierung sekundärer C-H-Bindungen führen können, sind nicht geeignet.

2) Es sollen Kohlenwasserstoffe mit möglichst verschiedenartiger Struktur und Ringspannung hergestellt werden, denn wie auf Seite 12 erwähnt wurde, hängt die Reaktivität der tertiären C-H-Bindungen sehr stark von diesen Faktoren ab.

3) Die Kohlenwasserstoffe sollen möglichst wenige verschiedenartige sekundäre Kohlenstoffatome besitzen, damit bei der Photooximierung nicht zu viele stellungsisomere Oxime entstehen, die die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte und die Deuteriumbestimmung erschweren.

Herstellung der deuterierten Kohlenwasserstoffe

a) Ungespannte cyclische und bicyclische Kohlenwasserstoffe

Versuche zur Herstellung von Dekalin-9,1o-d_2

Für die Synthese des in 9- und 1o-Stellung dideuterierten Dekalins gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten: Die katalytische Deuterierung von Δ 9,1o-Oktalin und den Ersatz der funktionellen Gruppen in einem 9,1o-disubstituierten Dekalin durch Deuterium.
Das für den ersten Syntheseweg benötigte Δ 9,1o-Oktalin ist schon vor etwa 4o Jahren von W. Hückel [44] hergestellt worden. Er erhielt durch Hydrierung von ß-Naphthol ein Gemisch stereoisomerer ß-Dekalole. Dieses Dekalolgemisch ließ sich durch säurekatalysierte Eliminierung von Wasser in ein Gemisch der verschiedenen Oktaline überführen. Durch Anlagerung von Nitrosylchlorid an die Doppelbindung entstand ein Gemisch der vicinalen Chlornitrosodekaline, in dem das blaue 9.1o-Chlornitrosodekalin den Hauptanteil bildete. Durch fraktionierte Kristallisation ließ es sich rein gewinnen und lieferte nach Eliminierung von NOCl mit Hilfe von Natriummethylat reines Δ 9,1o-Oktalin. Dieses etwas langwierige Verfahren führt zu einem gaschromatographisch reinen Endprodukt. Mit folgenden Modifikationen diente es bei diesen Untersuchungen zur Synthese des Δ 9,1o-Oktalins: Das Oktalingemisch wurde vor der Addition des Nitrosylchlorids durch Behandlung mit P_4O_{1o} [45] an Δ 9,1o-Oktalin angereichert. Für die Regeneration des Olefins aus der Chlornitrosoverbindung wurde anstelle von Natriummethylat N,N-Dimethylanilin [46] verwendet.

Ein anderes Herstellungsverfahren [47] für das Δ 9,1o-Oktalin beruht auf der Reduktion von Naphthalin mit Lithium in einem Amingemisch. Man erhält wiederum ein Gemisch der verschiedenen Oktaline, aus dem das Δ9,1o-Oktalin durch selektive Hydroborierung der anderen Isomeren mit Bis-3-methyl-2-butylboran [48], einem stark raumbeanspruchenden Reagens, rein gewonnen wird. Im Verlauf dieser Arbeit wurde versucht, mit diesem wesentlich einfacheren Verfahren Δ 9,1o-Oktalin zu gewinnen. Die erhaltenen Produkte waren jedoch zu etwa 1o % von

anderen Oktalinisomeren verunreinigt. Da auch mehrfache Wiederholung der Versuche an diesem Ergebnis nicht änderte, wurde das bei dieser Untersuchung benötigte Δ 9,1o-Oktalin ausschließlich nach dem Verfahren von Hückel hergestellt.

Die Deuterierung des Δ 9,1o-Oktalins wurde, wie schon von Baumeyer beschrieben, bei Zimmertemperatur an Palladium auf Kohle in Eisessig als Lösungsmittel durchgeführt. Die gaschromatographische Analyse des Deuterierungsprodukts zeigte, daß zu 86 % trans-Dideuterodekalin und zu 14 % das cis-Isomere entstanden war. Durch langwierige Destillation an einer Ringspaltdestillationskolonne konnte das trans-Isomere rein gewonnen werden. Zur Ermittlung des Deuteriumgehalts stand bei Beginn dieser Arbeit nur die gaschromatographische Deuteriumbestimmung nach Verbrennung der Substanz zur Verfügung. Elementaranalyse und Deuteriumbestimmung ergaben, daß vom Olefin das Deuterium im Molverhältnis 1 : 1 aufgenommen worden war. Mit Hilfe der später möglichen massenspektrometrischen Analyse zeigte sich jedoch, daß eine erhebliche intermolekulare Isotopenstreuung eingetreten war. Im Massenspektrum waren die Molekülionenpeaks der Moleküle von $C_{1o}H_{18}D_o$ bis $C_{1o}H_{12}D_6$ erkennbar. Es war also nicht möglich, durch einfache katalytische Deuterierung das Dekalin-9,1o-d_2 herzustellen.

Ein anderes Deuterierungsverfahren, das nicht die Gefahr der Isotopenstreuung zeigt, ist die vor allem durch die Arbeiten von Wilkinson [49] und Birch [5o] bekannt gewordene Methode der homogenen Deuterierung mit dem Katalysator Tris-triphenyl-phosphinrhodiumchlorid $RhCl[P(C_6H_5)_3]_3$. Der Reaktionsablauf bei diesem Verfahren unterscheidet sich grundsätzlich von dem der üblichen Deuterierung mit Edelmetallkatalysatoren. Bei dieser Methode spielen sterische Gesichtspunkte eine größere Rolle. So zeigte sich bei Hydrierungsversuchen an Steroiden [51], daß trisubstituierte Olefine praktisch nicht mehr hydriert werden. In Übereinstimmung mit diesem Befund ergaben eigene Versuche, daß Δ 9,1o-Oktalin mit dem genannten Katalysator nicht hydriert wird.

Da die Herstellung von Dekalin-9,1o-d_2 durch katalytische Deuterierung nicht gelang, sollte nunmehr der Austausch von Substituenten gegen Deuterium in einem 9,1o-disubstituierten Dekalinderivat versucht werden. G. Baumeyer hatte bereits versucht, die Bromatome des 9,1o-Dibromdekalins über eine Grignardverbindung gegen Deuterium auszutauschen. Da jedoch Eliminierung von Brom eintrat, erhielt er nur das Δ 9,1o-Oktalin.

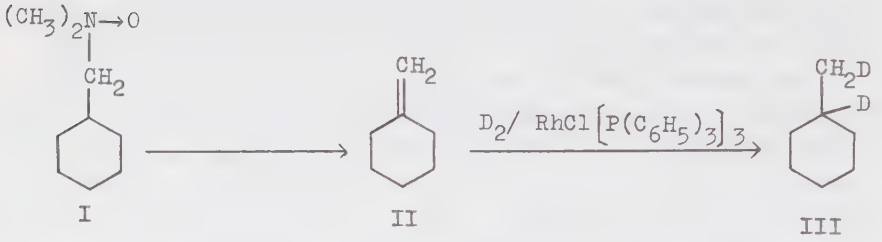
Aus der Literatur ist bekannt, daß 9,1o-Dibromdekalin in Gegenwart basischer Reagenzien sehr leicht Eliminierungen eingeht. Es erschien deshalb wenig sinnvoll, den Deuteriumaustausch z.B. mit Natrium und Äthanol-OD zu versuchen.
Auch der Halogen-Deuterium-Austausch mit Tri-n-butyl-zinndeuterid oder Triphenylzinndeuterid, eine Reaktion, die im Verlauf dieser Arbeit mehrmals verwendet werden wird, führt im Fall der vicinalen Dihalogenide nur zu Olefinen [53]. Diese Angaben wurden durch Umsetzung von 9,1o-Dibromdekalin mit Triphenylzinnhydrid bestätigt. Als einziger Kohlenwasserstoff konnte aus dem Reaktionsgemisch Δ9,1o-Oktalin isoliert werden. Daher wurde nunmehr die Synthese des in 9-Stellung monodeuterierten Dekalins in Angriff genommen.

Herstellung von Dekalin-9-d

Als einfachste Methode zur Synthese des Dekalins-9-d bot sich der Ersatz von Chlor durch Deuterium im 9-Chlordekalin an. 9-Chlordekalin kann leicht durch Addition von HCl an Δ 9,1o-Oktalin bei tiefer Temperatur hergestellt werden. Bei -78° und Verwendung von Methylenchlorid als Lösungsmittel entstehen nach Greene und Lowry [54] die beiden cis-trans-Isomeren zu etwa gleichen Teilen, wie durch eigenen Versuche bestätigt wurde. Von den gleichen Autoren wurde auch der Halogenaustausch mit Tri-n-butylzinnhydrid vorgenommen. Die Nacharbeitung dieser Versuche unter Verwendung von Tri-n-butylzinndeuterid lieferte das 9-Deuterodekalin in 81 % Ausbeute. (59 % cis- und 41 % trans-Isomeres)

Herstellung von Methylcyclohexan-1,7-d_2

Um die auf Seite 16 erwähnte Methode der homogenen Deuterierung auch für diese Untersuchungen nutzbar zu machen, wurde nach einem Olefin gesucht, das einerseits nicht zu hoch substituiert sein sollte, um die Deuterierung überhaupt möglich zu machen, das aber andererseits bei der Deuterierung mindestens eine tertiäre C-D-Bindung bilden mußte, um für die gestellte Aufgabe geeignet zu sein. Hierfür kam das Methylencyclohexan (II) in Frage. Dieses Olefin ist durch Pyrolyse



I II III

des Dimethyl[cyclohexylmethyl]aminoxids (I) rein zugänglich[55]. Bei der homogenen katalytischen Deuterierung mit Tristriphenylphosphinrhodiumchlorid wurde schnell ein Mol Deuterium aufgenommen.
Das entstandene Methylcyclohexan-1,7-d_2 (III) war gaschromatographisch einheitlich.

b) Kohlenwasserstoffe von Bicyclo(2.2.1)heptan-Struktur

Bei den Kohlenwasserstoffen vom Typ des Bicyclo(2.2.1)-heptan-1-d (IV) handelt es sich um am Brückenkopf deuterierte Bicyclen von beträchtlicher Ringspannung. Zur Herstellung dieser Verbindungen läßt sich wegen der Bredtschen Doppelbindungsregel die katalytische Deuterierung von Olefinen nicht heranziehen. Die einzig mögliche Synthesemethode ist der Austausch von Brücken-

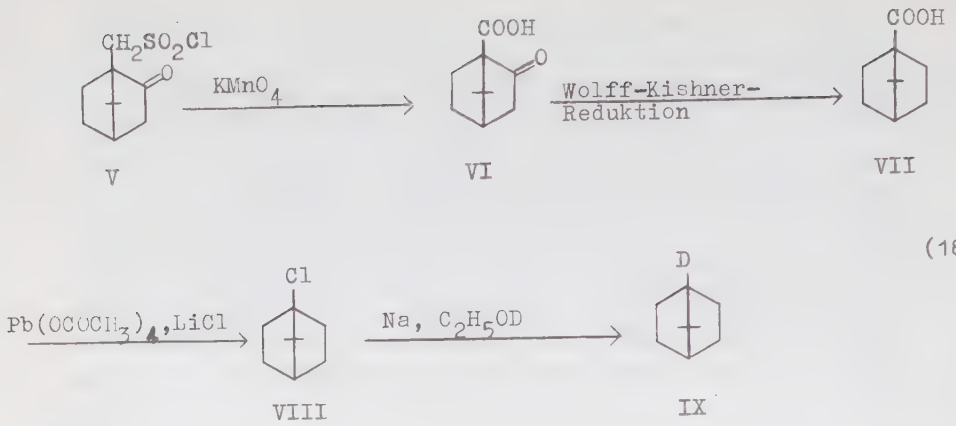
IV

kopfsubstituenten gegen Deuterium. Für einen Austausch geeignete Substituenten sind z.B. die Halogene.

Das 1-Brombicyclo(2.2.1)heptan ist in der Literatur erwähnt[56], es finden sich jedoch keine Angaben über seine Herstellung. Ebenfalls bekannt ist das 1-Chlorbicyclo(2.2.1)heptan [57]. Es kann aus dem 2,2-Dichlorbicyclo(2.2.1)heptan durch Wagner-Meerwein-Umlagerung zum 1,2-Dichlorbicyclo(2.2.1)heptan und anschließende reduktive Entfernung des zweiten Chloratoms gewonnen werden. Das Verfahren liefert jedoch kein reines Endprodukt, so daß zum Schluß eine umständliche destillative Trennung verschiedener chlorierter Norbornanderivate notwendig ist. Zur Herstellung eines monodeuterierten Kohlenwasserstoffs von der gewünschten Struktur erschien das im Folgenden angegebene Verfahren zweckmäßiger.

Herstellung von 7,7-Dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan-1-d

Nach Bartlett und Knox [58] kann man aus dem leicht zugänglichen 1o-Camphersulfochlorid (V) durch Oxidation mit Kaliumpermanganat die 2-Oxo-7,7-dimethyl-bicyclo(2.2.1)-heptan-1-carbonsäure (Ketopinsäure) (VI) herstellen. Durch Wolff-Kishner-Redultion entsteht daraus die 7,7-Dimethylbicyclo(2.2.1)heptan-1-carbonsäure (Apocamphancarbonsäure) (VIII). Bartlett und Knox erhielten aus dieser Säure durch Hofmann-Abbau das 1-Apocamphylamin und weiterhin durch Umsetzung mit NOCl das 1-Chlor-7,7-dimethylbicyclo(2.2.1)-heptan (VIII). Dieser Stoff konnte in einer Reaktionsstufe durch Decarboxylierung der Apocamphancarbonsäure mit Bleitetraacetat in Gegenwart von Lithiumchlorid [59] erhalten werden. Zunächst wurde dann versucht, das Deuterium über eine metallorganische Verbindung einzuführen. Das 1-Apocamphylchlorid bildet nach Bartlett und Knox keine Grignardverbindung. Es sind jedoch die Brückenkopf-Lithiumverbindungen von ähnlichen Bicyclen bekannt.[6o] Die Reaktion des 1-Apocamphylchlorids mit Lithium in siedendem Cyclohexan verlief jedoch außerordentlich langsam und kam durch Bildung von Krusten der Reaktionsprodukte auf dem Lithiummetall zum



(18)

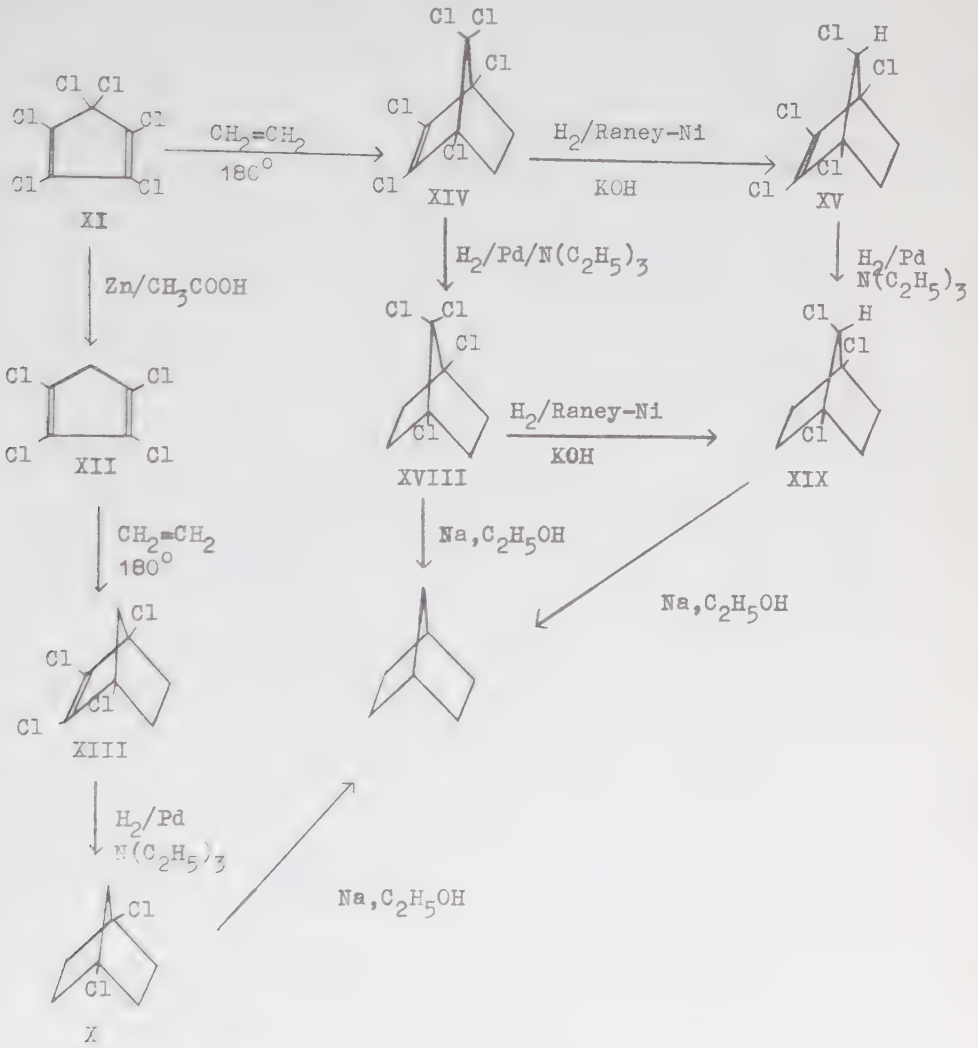
Stillstand. Diese Erscheinung konnte auch durch die Verwendung von fein verteiltem Lithium (hergestellt durch Zerstäubung von geschmolzenem Lithium in Paraffinöl bei 2oo° mit einem "Ultra-Turrax") und durch Verwendung einer käuflichen Lithiumdispersion nicht umgangen werden. Ebensowenig gelang der Halogen-Metall-Austausch durch Ummetallierung mit t-Butyllithium.

Erfolgreich war schließlich die Reduktion von Apocamphylchlorid mit Natrium und Deuteroäthanol.

Herstellung von Bicyclo(2.2.1)heptan-1,4,7-d_3

Ein weiterer Ausgangsstoff für die Synthese eines deuterierten Kohlenwasserstoffs von der Struktur des Bicyclo(2.2.1)heptans ist das von Wilcox und Zajacek [61] beschriebene 1,4-Dichlor-bicyclo(2.2.1)heptan. Die Synthese nach der von den Autoren angegebenen Vorschrift bereitete Schwierigkeiten und gelang erst nach Abänderungen. Während dieser Arbeiten stellte sich heraus, daß das 1,4,7-Trichlor-bicyclo-(2.2.1)heptan sich auf einfache Weise herstellen ließ. Da diese Verbindung als Ausgangsstoff für ein Norbornanderivat anzusehen war, das sowohl an den Brückenköpfen als auch an der Methylenbrücke deuteriert war (zur Frage der Reaktivität der Methylenbrücke im Norbornan vergl. S. 49), wurde es an-

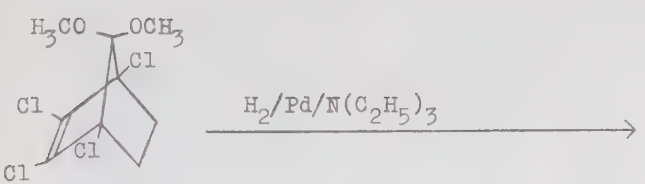
stelle des 1,4-Dichlorbicyclo(2.2.1)heptans als Ausgangsstoff für den Deuteriumaustausch verwendet. Die Synthese der beiden chlorierten Norbornanderivate bietet einige präparativ interessante Aspekte und soll deswegen etwas ausführlicher behandelt werden (siehe Reaktionsschema).



Übersicht über die Reaktionen in der Gruppe der chlorsubstituierten Norbornanderivate

Der Ausgangsstoff für die Herstellung des 1,4-Dichlor-bicyclo(2.2.1)heptans (X) nach Wilcox und Zajacek ist das Hexachlorcyclopentadien (XI). Die Autoren geben für die Synthese von (X) zwei Verfahren an. Entweder wird (XI) mit Zinkstaub und Eisessig zu dem schon früher beschriebenen [62] Tetrachlorcyclopentadien (XII) reduziert. Durch Diels-Alder-Reaktion mit Äthylen in siedendem Xylol entsteht in mäßiger Ausbeute 1,2,3,4-Tetrachlor-bicyclo(2.2.1)hepten-2 (XIII). Katalytische Hydrierung liefert das gesuchte (X).
Die Diels-Alder-Reaktion konnte in der von den Autoren angegebenen Form nicht reproduziert werden.

Der zweite Syntheseweg beruht auf der ebenfalls schon früher beschriebenen Reaktion [63] von(XI) mit Äthylen zum 1,2,3,4,7,7-Hexachlor-bicyclo(2.2.1)hepten-2 (XIV). Dieser Stoff geht bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in ein Gemisch aus dem Pentachlorid (XV) und dem Tetrachlorid (XIII) über. Die Trennung der beiden Stoffe wird nach Angabe der Autoren durch eine aufwendige Destillation bewirkt, welche den Einsatz größerer Substanzmengen erfordert. Eigene Versuche, die beiden Chloratome an der Methylenbrücke selektiv zu entfernen und so das Tetrachlorid (XIII) rein zu gewinnen, führten auch bei Variation der Versuchsbedingungen (Reduktion mit Zink oder Magnesium in alkalischer, saurer oder neutraler Lösung) nicht zum Erfolg.
Darauf wurde versucht, das Hexachlorid (XIV) nach verschiedenen Methoden katalytisch zu reduzieren. Die Substanz nahm bei der Reduktion an Palladium auf Kohle in Gegenwart von überschüssigem Triäthylamin schnell 3 Mol Wasserstoff auf. Es entstand ein farbloser Stoff mit dem Schmelzpunkt 206 - 207° . Elementaranalyse und Massenspektrum ergaben, daß eine Verbindung der Summenformel $C_7H_8Cl_4$ entstanden war.
Es ist bekannt [64], daß das 1,2,3,4-Tetrachlor-7,7-dimethoxy-bicyclo(2.2.1)hepten-2 (XVI) unter den eben genannten Hydrierungsbedingungen zum 1,4-Dichlor-7,7-dimethoxy-bicyclo-(2.2.1)heptan (XVII) reduziert wird. Dadurch wurde die Vermutung nahegelegt, daß auch bei der eben beschriebenen Hydrierung die -CCl=CCl-Gruppe reduziert wurde und das 1,4,7,7-Tetrachlor-bicyclo(2.2.1)heptan entstanden war (XVIII).



(19)

XVI XVII

Diese Annahme wurde durch folgende Tatsachen bestätigt: Die Substanz geht bei der Reduktion mit Natrium und Äthanol in Norborman über. Demnach ist bei der Hydrierung die Norbornanstruktur erhalten geblieben. Im IR-Spektrum fehlt die für die -CCl=CCl--Gruppierung typische Bande bei 6,25μ[65], die im IR-Spektrum der Verbindung (XV), welche die 1,2-Dichloräthylen-Gruppierung besitzt, deutlich zu sehen ist.

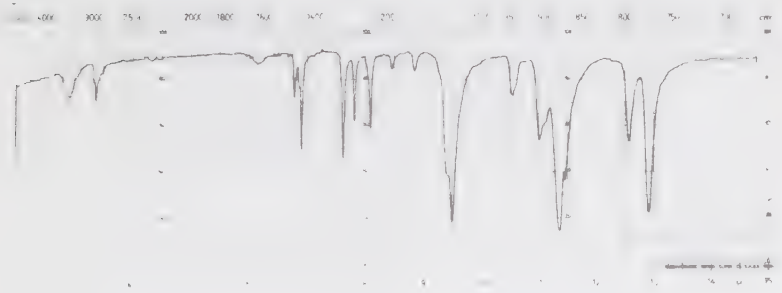


Abbildung 2 : IR-Spektrum von 1,4,7,7-Tetrachlor-bicyclo-(2.2.1)heptan (XVIII)

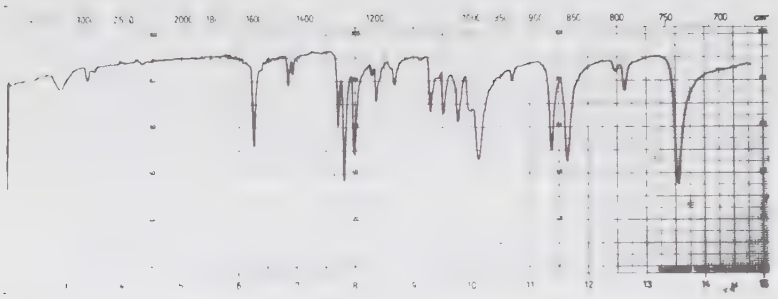


Abbildung 3 : IR-Spektrum von syn-1,2,3,4,7-Pentachlor-bicyclo(2.2.1)hepten-2 (XV)

Das Kernresonanzspektrum der Verbindung zeigt ein symmetrisches Quadruplett zwischen 7,4 und 8,2 τ . Daraus kann man folgende Schlüsse ziehen: 1) Olefinische Protonen sind nicht vorhanden. 2) Die Gruppierung -CHCl- tritt nicht auf. Sie müßte sich durch Absorption bei 6 τ bemerkbar machen [66].
Es gibt nur zwei verschiedene Arten von Protonen, sonst wäre kein A_2B_2-Spektrum, bzw. in diesem Falle nicht dessen Entartung zu einem AB-Spektrum möglich.
Von allen möglichen Strukturen eines Tetrachlorbicyclo(2.2.1)-heptans bleibt durch diese Einschränkungen nur die des 1,4,7,7-Tetrachlorbicyclo(2.2.1)heptans übrig. (NMR-Spektrum siehe Seite 25)

Das Hexachlorid (XIV) wurde weiterhin mit Raney-Nickel in Gegenwart von methanolischer Kalilauge reduziert. In diesem Fall ging die Reduktion wesentlich langsamer vor sich und kam nach der Aufnahme von einem Mol Wasserstoff zum Stillstand. Es entstand ein einheitlicher farbloser Stoff, der in der Elementaranalyse, dem Schmelzpunkt und den angegebenen infrarot- und kernresonanzspektroskopischen Daten mit dem von Wilcox und Zajacek [61] beschriebenen syn-1,2,3,4,7-Pentachlorbicyclo(2.2.1)hepten-2 (XV) übereinstimmt.

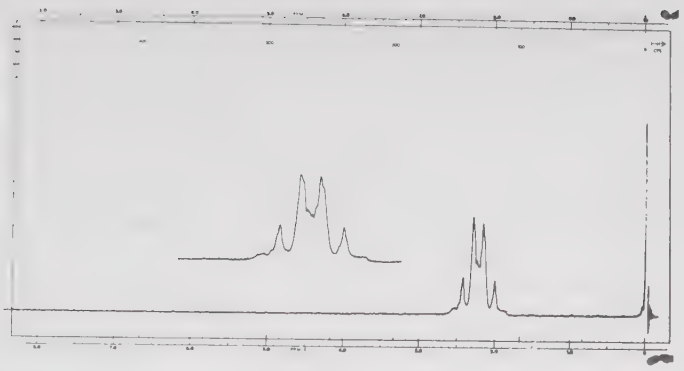


Abbildung 4 : NMR-Spektrum von 1,4,7,7-Tetrachlor-bicyclo(2.2.1)heptan

Demnach greift bei den hier beschriebenen Bicyclo(2.2.1)-heptanderivaten die Reduktion an Palladium mit Triäthylamin an der -CCl=CCl--Gruppierung an, die Reduktion mit Raney-Nickel dagegen an der Dichlormethylenbrücke. Wenn diese Annahmen richtig sind, kann man aus ihnen folgenden Schluß ziehen: Hydriert man den Stoff (XVIII) an Raney-Nickel, den Stoff (XV) dagegen an Palladium, so muß das gleiche Produkt entstehen, nämlich das 1,4,7-Trichlor-bicyclo(2.2.1)heptan (XIX).
Die Reduktion der beiden Stoffe unter den angegebenen Bedingungen führte tatsächlich zum gleichen Produkt. Der Schmelzpunkt betrug 65-66°, die Elementaranalyse paßte auf die Formel $C_7H_9Cl_3$; bei der Reduktion mit Natrium und Äthanol entstand Norbornan. Im Kernresonanzspektrum zeigte sich ein Singulett bei 6,0 τ , das für die Gruppierung -CHCl- typisch ist [66], sowie ein unsymmetrisches Multiplett zwischen 7,4 und 8,2 τ . Das Verhältnis der Intensitäten beider Signale betrug 1 : 8 . Die erwähnte IR-Bande bei 6,25 μ ist nicht mehr vorhanden. An der gegebenen Strukturzuordnung besteht daher kein Zweifel.

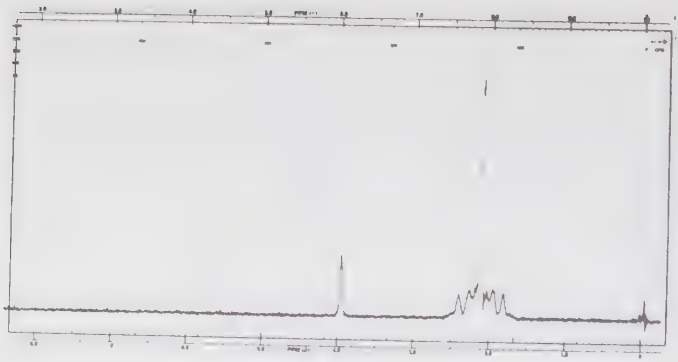


Abbildung 5 : NMR-Spektrum von 1,4,7-Trichlor-bicyclo-(2.2.1)heptan

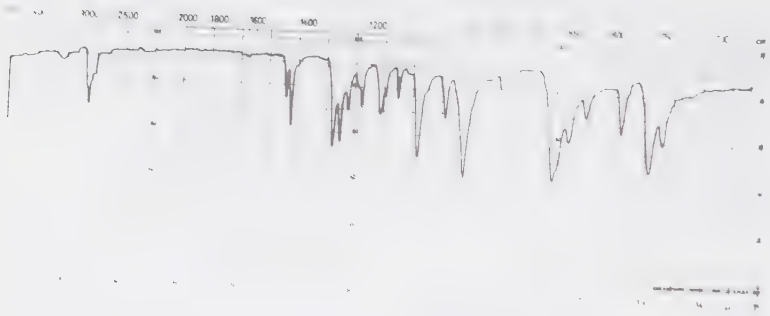


Abbildung 6 : IR-Spektrum von 1,4,7-Trichlor-bicyclo-(2.2.1)heptan

Der Austausch von Chlor gegen Deuterium im 1,4,7-Trichlor-bicyclo(2.2.1)heptan wurde durch Reduktion mit Natrium und Athanol-OD durchgefahrt. Das erhaltene Produkt bestand zu 95,6 % aus der Verbindung $C_7H_9D_3$.

Das auf Seite 20 erwähnte 1,4-Dichlorbicyclo(2.2.1)heptan (X), dessen Synthese nach der von den Autoren [61] angegebenen Methode nicht gelang, konnte dadurch hergestellt werden, daß die Diels-Alder-Reaktion von 1,2,3,4-Tetrachlorcyclopentadien-1,3 mit Äthylen zum 1,2,3,4-Tetrachlorbicyclo(2.2.1)hepten-2 (XIII) ohne Lösungsmittel bei 180° und unter 200 at Druck durchgeführt wurde. Die Reduktion von (XIII) an Palladium/-Kohle in Gegenwart von Triäthylamin lieferte das gesuchte 1,4-Dichlorbicyclo(2.2.1)heptan (X).
Auf den Austausch des Chlors gegen Deuterium und die Photooximierung wurde jedoch verzichtet, da nach der Photooximierung des vorher beschriebenen Norbornans-1,4,7-d_3 keine neuen Erkenntnisse zu erwarten waren.

c) Kohlenwasserstoffe von Bicyclo(2.2.2)octanstruktur

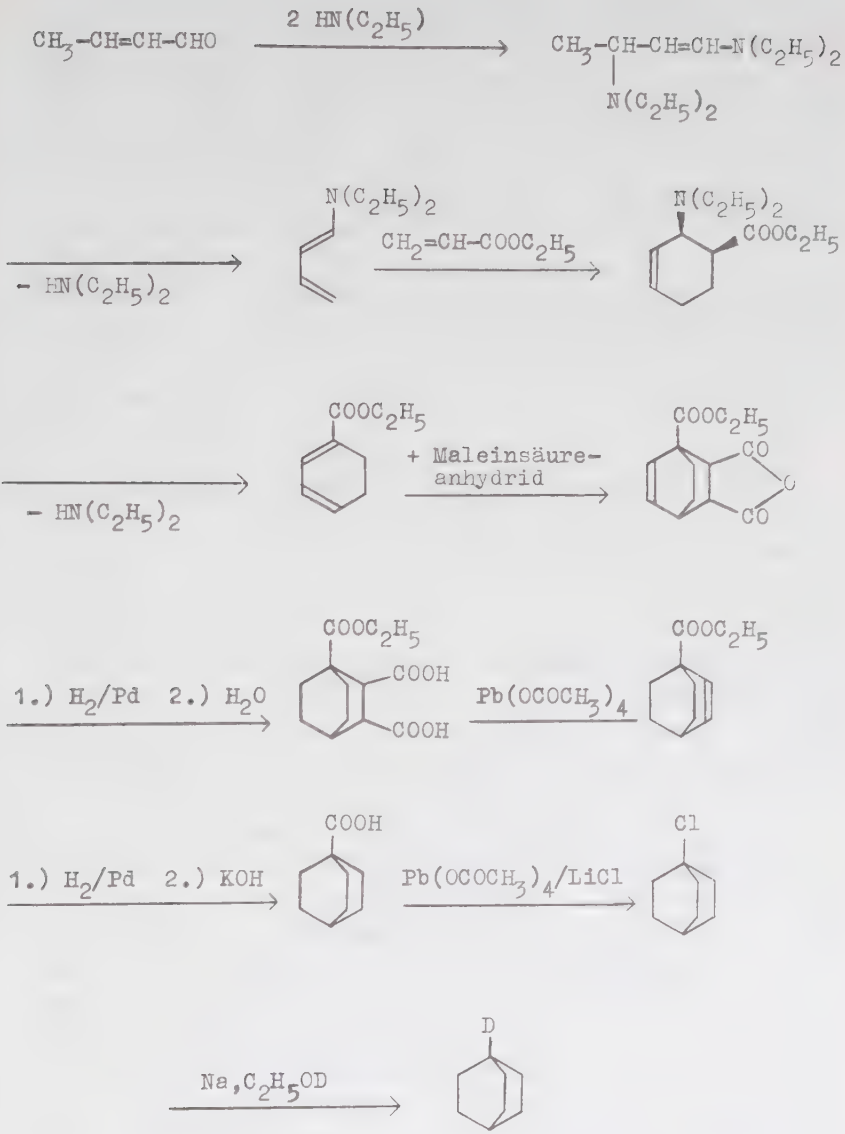
Geeignete Vorstufen zur Synthese brückenkopfdeuterierter Bicyclo(2.2.2)octane, also vor allem die 1-Halogen- bzw. die 1,4-Dihalogenderivate, waren bei Beginn dieser Untersuchungen wenig bekannt. In zwei unveröffentlichten Dissertationen [67)68)] wurde die Herstellung von 1-Chlorbicyclo-(2.2.2)octan durch Reaktion von Bicyclo(2.2.2)octan-1-ol oder Bicyclo(2.2.1)heptan-1-methanol mit dem Lucas-Reagenz [69)] beschrieben. Von Grob und Mitarbeitern [70)] wurde die Hunsdiecker-Reaktion der Bicyclo(2.2.2)octan-1-carbonsäure zum 1-Brom-bicyclo(2.2.2)octan durchgeführt. Von Kauer [71)] wurde die Synthese des 1,4-Dichlor-bicyclo(2.2.2)octans beschrieben. Ihr entscheidender Schritt besteht in der Diels-Alder-Reaktion von Perchlorcumarin mit Äthylen bei 170° und 1000 at. Zwei weitere Synthesen des 1-Chlor-bicyclo(2.2.2)-octans [72)73)] erschienen erst nach Abschluß der eigenen Arbeiten und konnten nicht mehr in Betracht gezogen werden.

Die erste der erwähnten Synthesen ist präparativ umständlich und ergibt schlechte Ausbeuten. Das 1,4-Dichlor-bicyclo-(2.2.2)octan konnte nicht hergestellt werden, da die für die Hochdruck-Diels-Alder-Reaktion erforderlichen technischen Voraussetzungen nicht zur Verfügung standen.

So wurde geplant, zunächst die Bicyclo(2.2.2)octan-1-carbonsäure nach der Vorschrift von Grob [7o] herzustellen und den Halogensubstituenten am Brückenkopf durch die Hunsdiecker-Reaktion oder ein ähnliches Verfahren einzuführen.

Herstellung von Bicyclo(2.2.2)octan-1-d

Die Synthese der Bicyclo(2.2.2)carbonsäure wurde nach der erwähnten Vorschrift [7o] über folgende Stufen ausgeführt:
(Reaktionsschema auf Seite 29)
Aus Crotonaldehyd und zwei Mol Diäthylamin bildet sich über das Enamin und durch Anlagerung von Diäthylamin an die Doppelbindung das 1,3-Bis-diäthylamino-buten-1 . Thermische Abspaltung eines Moleküls Diäthylamin führt zum 1-Diäthylamino-butadien. Dessen Diels-Alder-Reaktion mit Acrylsäureäthylester liefert den cis-2-Diäthylamino-cyclohexen-3-1-carbonsäure-äthylester. Das Hydrochlorid dieses Stoffes eliminiert beim Erhitzen Diäthylaminhydrochlorid, wobei der 1,3-Cyclohexadien-1-carbonsäure-äthylester entsteht. Diels-Alder-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid, katalytische Hydrierung des entstehenden Addukts und Hydrolyse der Anhydridgruppierung ergibt in hoher Ausbeute die 1-Äthoxycarbonyl-bicyclo-(2.2.2)octan-2,3-dicarbonsäure. Durch oxydative Bisdecarboxylierung mit Bleitetraacetat entsteht in 6o % Ausbeute der Bicyclo(2.2.2)octen-2-1-carbonsäure-äthylester. Katalytische Hydrierung und alkalische Esterverseifung führt zur gewünschten Carbonsäure. Der Hunsdiecker-Abbau dieser Säure ist von Grob [7o] und Mitarbeitern mit 87 % Ausbeute durchgeführt worden. Da jedoch in der Zwischenzeit von Kochi [59] ein der Hunsdiecker-Reaktion ähnliches, jedoch präparativ einfacheres Verfahren beschrieben worden war, nämlich die Decarboxylierung von Carbonsäuren mit Bleitetraacetat in Gegenwart von Lithiumchlorid zu den Alkylchloriden, wurde dieses Verfahren auf die Bicyclo(2.2.2)octan-1-carbonsäure angewendet. In einer Ausbeute von 73 % (bezogen auf umgesetzte Säure) entstand das 1-Chlorbicyclo(2.2.2)octan.



Reaktionsschema zur Synthese des Bicyclo(2.2.2)octans-1-d

Die Einführung des Deuteriums wurde, wie schon beim 1-Chlor-7,7-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan (Seite 19) beschrieben, erfolglos über metallorganische Verbindungen versucht. Inzwischen haben auch andere Autoren [74] beschrieben, daß Versuche, das 1-Lithium-bicyclo(2.2.2)octan herzustellen, fehlgeschlagen seien. Der Halogen-Deuterium-Austausch gelang dann, ebenso wie bei mehreren anderen hier beschriebenen Verbindungen, mit Natrium und Äthanol-OD.

d) Kohlenwasserstoffe von Adamantanstruktur

Herstellung von Adamantan-1,3,5,7-d_4

Durch die Arbeiten von Stetter [75] und Mitarbeitern sind die 1,3,5,7-tetrasubstituierten Adamantane zugänglich geworden. Insbesondere das leicht herzustellende 1,3,5,7-Tetrabromadamantan stellt einen geeigneten Ausgangsstoff für die Herstellung eines Adamantans dar, bei dem sämtliche tertiären Wasserstoffe durch Deuterium ersetzt sind.

Die Einführung des Deuteriums gelang indessen erst nach mehreren vergeblichen Versuchen. Die Herstellung einer Tetra-Grignard- bzw. Tetralithiumverbindung erschien sehr problematisch und wurde nicht versucht. Die Reaktion mit Natrium und Äthanol führte zu einem uneinheitlichen Produkt, das nach dem Gaschromatogramm aus drei Komponenten bestand. Das Gemisch enthielt bromhaltige Stoffe, außerdem zeigte sich im Massenspektrum des Gemisches ein Ion des Molekulargewichts 180 , das vermutlich dem Adamantyl-äthyläther zugeschrieben werden kann. Demnach war wahrscheinlich nucleophile Substitution durch das Äthylat-Anion eingetreten. Der Versuch wurde bei 0° wiederholt, in der Erwartung, daß nur Reduktion, aber keine Substitution eintrete. Die Reaktion verlief jedoch außerordentlich langsam und führte nur zu bromhaltigen Produkten. Unbefriedigend verlief auch ein Reduktionsversuch mit t-Butanol und Lithium in Tetrahydrofuran nach einer Vorschrift von Winstein [76] und Mitarbeitern.

Das Reduktionsprodukt war wiederum bromhaltig und bestand nach der gaschromatographischen Analyse aus mehreren Komponenten.
Erfolgreich und präparativ sehr einfach war schließlich der Brom-Deuterium-Austausch mit Triphenylzinndeuterid bzw. Tri-n-butylzinndeuterid [53)77)]. Das Tetrabromadamantan wurde jeweils mit der vierfach molaren Menge der beiden genannten Zinndeuteride unter Zusatz von 1,1'-Dicyan-azo-cyclohexan vier Stunden lang auf 80° erhitzt. Dabei sublimierte bei beiden Versuchen das Tetradeuteroadamantan in einer Ausbeute von rund 75 % an einen mit Wasser gekühlten Kühlfinger. Nach einer weiteren Sublimation war das Tetradeuteroadamantan vollkommen rein, wie das Massenspektrum und das Gaschromatogramm zeigten.

Durchführung der Photooximierungsversuche

Die praktische Durchführung der Photooximierungsversuche war deswegen sehr einfach, weil alle in dieser Arbeit zu photooximierenden Verbindungen - bis auf das 7,7-Bicyclo-(2.2.1)heptan-1-d - bereits als entsprechende nicht deuterierte Stoffe photooximiert worden sind [4)5)6)]. Die Photooximierungen wurden im Wesentlichen nach den gegebenen Vorschriften durchgeführt; wegen der geringen Mengen an deuterierten Stoffen, die für die Photooximierung zur Verfügung standen, mußte zum Teil in kleineren Gefäßen und mit geringeren Gasmengen als nach den Originalvorschriften gearbeitet werden. Da als Vergleichssubstanz für die massenspektrometrische Deuteriumbestimmung auch jeweils das Oxim des undeuterierten Kohlenwasserstoffs benötigt wurde, wurden alle Kohlenwasserstoffe zunächst in undeuterierter Form photooximiert. Hierbei wurde pro Ansatz immer nur die Menge eingesetzt, die auch in deuterierter Form zur Verfügung stand. So war es möglich, vor dem Einsatz der deuterierten Kohlenwasserstoffe das Verhalten geringer Stoffmengen (etwa 1 g) bei der Photooximierung zu beobachten und, falls nötig, die Arbeitsvorschriften der Originalarbeiten abzuändern. Eine genaue Beschreibung der Photooximierungsversuche wird im Experimentellen Teil dieser Arbeit auf Seite 63 gegeben.

Wie schon erwähnt, sind bereits alle in dieser Arbeit untersuchten Kohlenwasserstoffe mit der einen Ausnahme des 7,7-Dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptans im Arbeitskreis von Eu. Müller der Photooximierung unterworfen worden. Die Ausbeuten, die bei den Photooximierungsversuchen in dieser Arbeit erzielt wurden, lassen sich mit jenen der zitierten Originalarbeiten nicht ohne weiteres vergleichen, da bei jenen Arbeiten mit einem Überschuß von Kohlenwasserstoff gearbeitet wurde und die Ausbeute auf eingesetztes Chlor bezogen wurde. In dieser Arbeit wurde dagegen mit geringen Mengen Kohlenwasserstoff gearbeitet, wobei möglichst vollständiger Umsatz des eingesetzten Ausgangsprodukts angestrebt wurde. Die Ausbeuten in dieser Arbeit beziehen sich daher auf eingesetzten Kohlenwasserstoff.
Um die qualitative Übereinstimmung mit den Angaben der früheren Arbeiten zu überprüfen, wurden die erhaltenen Oxime mit 2 n Schwefelsäure verseift und die entstandenen Ketone gaschromatographisch untersucht.
Falls bei den Photooximierungen ein einheitliches Oxim entstand, wurde daraus das 2,4-Dinitrophenylhydrazon hergestellt und dessen Schmelzpunkt mit den Literaturangaben verglichen.

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1) Zwischen den deuterierten und nicht deuterierten Kohlenwasserstoffen ist bei der Photooximierung keinerlei Unterschied festzustellen.

2) Bicyclo(2.2.1)heptan, Bicyclo(2.2.2)octan und Adamantan ergeben bei der Photooximierung einheitliche Oxime, deren physikalische Daten und die der von ihnen abgeleiteten 2,4-Dinitrophenylhydrazone mit den von Müller und Fiedler [5] angegebenen übereinstimmen.

3) Das 7,7-Dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan liefert bei der Photooximierung ein einheitliches Oxim, dessen Schmelzpunkt mit dem von Wallach [78] für Fenchocamphoronoxim angegebenen übereinstimmt.

4) Das Oximierungsprodukt des Methylcyclohexans ergibt nach der Verseifung ein Ketongemisch, dessen Zusammensetzung innerhalb der Fehlergrenzen mit der von Müller und Salamon [4] angegebenen übereinstimmt.

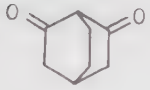
5) Einen Befund, der von den Literaturangaben erheblich abweicht, findet man bei der Photooximierung dse Dekalins. Nach Müller und Heuschkel [6] entstehen bei der Photooximierung des trans-Dekalins etwa gleiche Mangen trans-α-Dekalonoxim und cis-ß-Dekalonoxim. Die gaschromatographische Analyse des Ketongemisches, das durch Photooximierung von trans-Dekalin und anschließende Hydrolyse der Oxime entsteht, ergab zwei Peaks im Flächenverhältnis von etwa 45 : 55 . Der kleinere der beiden Peaks erscheint im Gaschromatogramm zuerst. Er besitzt die gleiche Retentionszeit wie trans-α-Dekalon. Der zweite Peak, der sehr dicht auf den ersten folgt, läßt sich jedoch nicht dem cis-ß-Dekalon zuordnen. Ein Zusatz von reinem cis-ß-Dekalon zur Analysenprobe zeigt, daß dieser Stoff eine sehr viel größere Retentionszeit besitzt als die beiden Komponenten des hier untersuchten Ketongemisches. Dagegen stimmt die Retentionszeit der zweiten Komponente mit der des trans-ß-Dekalons überein.
Das Versuchsergebnis ändert sich bei mehrfacher Wiederholung der Photooximierung nicht. Auch die Anwendung der Versuchsbedingungen Heuschkels (Mengenverhältnis von Cl_2 : NO bei der Begasung wie 1 : 3 , kein Katalysator) brachten nur einen Rückgang der Gesamtausbeute, aber keine Änderung in der Zusammensetzung des Reaktionsprodukts.
Da unter den hier angewandten Hydrolysebedingungen ein Übergang von cis-ß-Dekalonoxim in trans-ß-Dekalon nicht möglich ist, kann das Vorkommen von cis-ß-Dekalonoxim unter den Photooximierungsprodukten des trans-Dekalins mit Sicherheit ausgeschlossen werden.
Bei der Photooximierung des reinen cis-Dekalins entstehen nach Müller und Heuschkel [6] vorwiegend cis-ß-Dekalonoxim neben wenig-cis-α-Dekalonoxim.
Hier zeigte die gaschromatographische Untersuchung des durch Photooximierung und Verseifung entstehenden Ketongemisches wiederum an, daß zwei Komponenten ungefähr im gleichen Mengenverhältnis vorlagen. Die erste Komponente besitzt die gleiche Retentionszeit wie trans-α-Dekalon. Ob bei der Photooximierung trans- oder cis-α-Dekalonoxim oder ein Gemisch von beiden entstanden war, konnte im Rahmen dieser

Arbeit nicht entschieden werden. Die beiden α-Dekalone stehen, wie seit langem bekannt ist [79], über die Enolform miteinander im Gleichgewicht, das sich unter den bei der Gaschromatographie üblichen Bedingungen bereits einstellt. Eine genauere Untersuchung der bei der Photooximierung des cis-Dekalins vorliegenden Verhältnisse würde die recht problematische Darstellung [80] des völlig reinen cis-α-Dekalons als gaschromatographischer Vergleichssubstanz erfordern und soll Gegenstand einer späteren Arbeit sein.

Aufarbeitung der Proben für die massenspektrometrische Deuteriumbestimmung

Für die massenspektrometrische Deuteriumbestimmung ist es erforderlich, daß die zu untersuchenden Verbindungen einen ausgeprägten Molekülionenpeak im Massenspektrum zeigen. Der (M^+-1)-Peak (hervorgerufen durch den Verlust eines Protons) soll dagegen möglichst überhaupt nicht auftreten. Im Idealfall ist es dann möglich, aus dem Intensitätsverhältnis der beiden Peaks, die den höchsten vorkommenden Massenzahlen entsprechen, das hier interessierende Mengenverhältnis der Verbindungen R-D und R-H direkt abzulesen. Die Oxime sind jedoch für derartige Untersuchungen ungeeignet. Arbeiten von Djerassi [81] haben gezeigt, daß cycloaliphatische Oxime im Massenspektrometer sehr stark fragmentieren. Der Peak des Molekülions ist meistens klein, oder er tritt garnicht auf. Hingegen ist der (M^+-1)-Peak, der durch den Verlust des =NOH-Protons hervorgerufen wird, oft größer als der Molekülionenpeak. Diese Angaben können durch eigene Befunde bestätigt werden. So gelang es nicht, im Massenspektrum des trans-α-Dekalonoxims einen Molekülionenpeak aufzufinden. Nach einer anderen Arbeit Djerassi [82] zeigen die aus den Oximen leicht herstellbaren 2,4-Dinitrophenylhydrazone die hier gewünschten Eigenschaften. Vermutlich wird durch das aromatische System das positive Molekülion stabilisiert, so daß nur geringe Fragmentierung eintritt und das Massenspektrum

ein ausgeprägtes Molekülion erkennen läßt. Eine andere Schwierigkeit tritt jedoch dadurch ein, daß die 2,4-Dinitrophenylhydrazone in saurer Lösung hergestellt werden müssen. Hierbei besteht die Gefahr, daß bei den Oximen bzw. bei den intermediär auftretenden Ketonen die aciden α-Wasserstoffatome ausgetauscht werden. Das würde bedeuten, daß zum Beispiel bei der Herstellung des 2,4-Dinitrophenylhydrazons aus dem trans-α-Dekalonoxim-9-d Deuteriumverlust eintreten könnte. Dagegen besteht diese Gefahr nicht bei den Derivaten der am Brückenkopf deuterierten Kohlenwasserstoffe vom Typ des Bicyclo(2.2.1)heptans, Bicyclo(2.2.2)-octans und Adamantans. Bartlett [83] zeigte durch Untersuchungen am Bicyclo(2.2.2)octandion-2,6 (XX), daß die Wasserstoffatome an den Brückenköpfen derartiger Systeme nicht acide sind. Diese Tatsache läßt sich damit erklären, daß gemäß der Bredtschen Regel keine Enolisierung mit der Doppelbindung zum Brükkenkopf hin möglich ist.



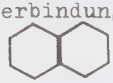
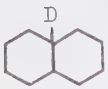
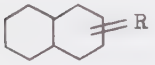
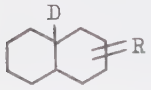
XX

Die Oxime, die aus den Kohlenwasserstoffen der genannten Strukturen entstanden sind, wurden daher zur Deuteriumbestimmung in die 2,4-Dinitrophenylhydrazone überführt. Bei den Oximen des Dekalins und des Methylcyclohexans war dagegen ein anderes Verfahren erforderlich. Aus der Chemie der Kohlenhydrate ist bekannt [84], daß die Silylierung als Hilfsmittel bei der massenspektrometrischen Untersuchung von Polyhydroxyverbindungen angewendet wird. Da sich Oxime nach bekannten Verfahren [85] in absolutem Benzol und mit Triäthylamin oder Pyridin als HCl-bindendem Mittel in die Trimethylsilylderivate überführen lassen, lag es nahe, die Oxim-Trimethylsilyläther auf ihre Eignung für die Massenspektrometrie zu untersuchen. Diese Stoffe zeigen im Massenspektrum tatsächlich sehr ausgeprägte Peaks für das Molekülion. Die Oxime des Dekalins und des Methylcyclohexans wurden daher vor der massenspektrometrischen Untersuchung mit Trimethylsilylchlorid umgesetzt. Ein Isotopenaustausch ist hierbei nicht zu befürchten, da in einem aprotischen Lösungsmittel gearbeitet wird und die

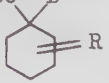
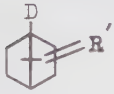
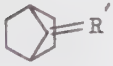
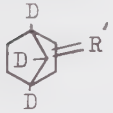
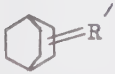
freiwerdende Salzsäure durch einen geringen Überschuß an Triäthylamin gebunden wird.

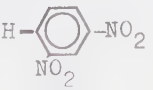
Durchführung und Auswertung der massenspektrometrischen Deuteriumbestimmung

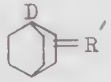
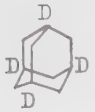
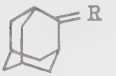
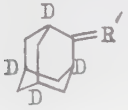
Die Massenspektren sämtlicher untersuchten Verbindungen wurden mit dem gleichen Gerät (AEI MS-9) und bei der gleichen Anregungsspannung (7o eV) aufgenommen.
In der folgenden Zusammenstellung ist die relative Höhe der Peaks in der Umgebung des Molekülions angegeben. Die Höhe ist immer auf die Höhe des Molekülionenpeaks = 1oo bezogen. Angegeben ist die Höhe folgender Peaks:
M^+-1 , $M^+ +1$ und $M^+ +2$. Bei den beiden letztgenannten Peaks ist neben der gefundenen auch die aus der Isotopenverteilung der entsprechenden Verbindung errechnete Höhe [89] angegeben.

	Untersuchte Verbindung	M^+-1	$M^+ +1$		$M^+ +2$	
			gef.	ber.	gef.	ber.
1)		2,9	11,1	11,o9	1	o,65
2)		6,9	11,5	11,o9	o,5	o,65
3)		7,6	2o,2	19,8	4,o	4,o
4)		11,9	2o,4	19,8	4,5	4,o
5)		8,1	7,9	7,79	o,5	o,26
6)		12,2	9,5	7,79	o,5	o,26
7)		7,6	17,o	16,6	3,5	3,6

=R = $=NOSi(CH_3)_3$

Untersuchte Verbindung	M^+-1	M^++1		M^++2	
		gef.	ber.	gef.	ber.
8) 	13,8	17,5	16,6	3,6	3,6
9)	8,9	1o,2	9,98	o,5	o,45
10)	1o,7	1o,o	9,98	o,5	o,45
11)	6,9	18,o	18,18	2,5	2,36
12) 	9,3	18,2	18,18	2,o	2,36
13)	16,6	9,8	7,76	o,5	o,26
14)	21,o	8,9	7,76	o,3	o,26
15) 	2,3	18,2	16,o	2,9	2,o
16) 	6,4	18,5	16,o	3,o	2,o
17)	2,o	9,1	8,87	o,5	o,35
18)	3,6	9,8	8,87	0	o,35
19) 	1,8	17,5	17,1	2,6	2,17

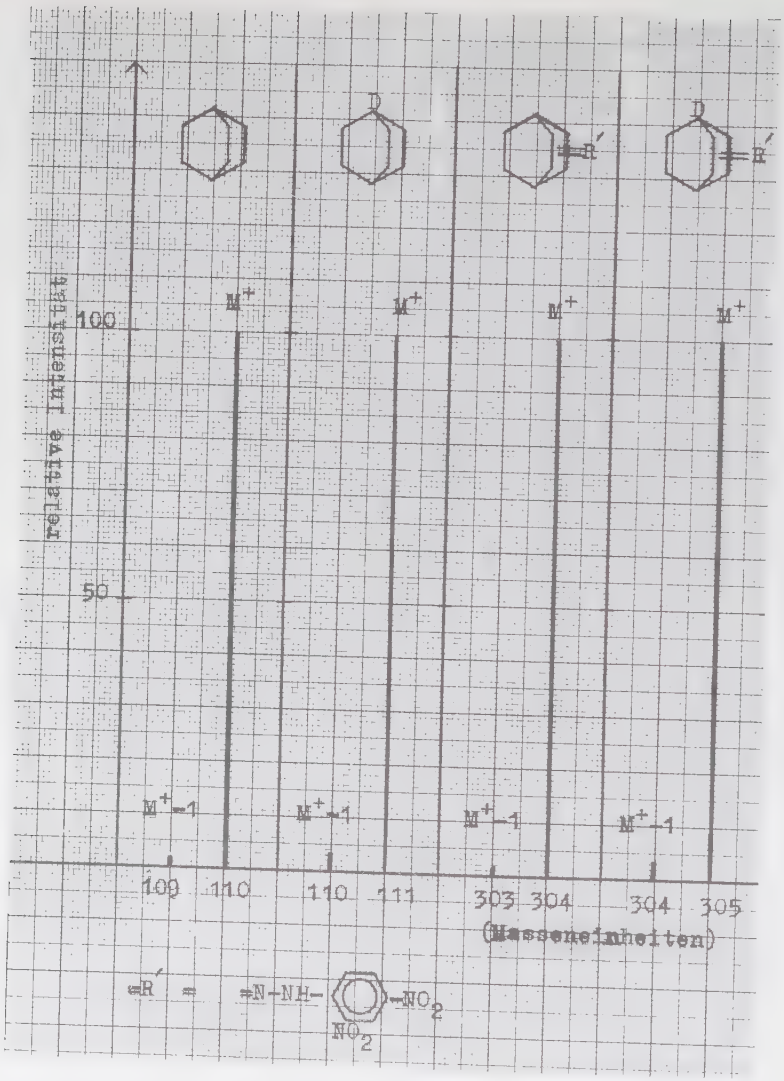
$=R$ = $=NOSi(CH_3)_3$, $=R'$ = 

Untersuchte Verbindung		M^+-1	M^++1		M^++2	
			gef.	ber.	gef.	ber.
20)		3,6	17,4	17,1	2,5	2,17
21)		22,2	1o,4	11,o6	o,5	o,55
22)		13,7+13,3[x]	11,2	11,o6	o,6	o,55
23)		1,o	2o,o	19,26	2,5	2,56
24)		5,9	2o,8	19,26	3,o	2,56

[x]) Vgl. Seite 41 unten

Aus der Zusammenstellung geht hervor, daß bei fast allen deuterierten Verbindungen die Höhe der Peaks bei den Massenzahlen M^++1 bzw. M^++2 mit dem aus der Isotopenverteilung der entsprechenden Verbindungen errechneten Betrag übereinstimmt. Hieraus läßt sich folgern, daß die deuterierten Verbindungen nicht "zuviel" Deuterium enthalten, d.h. es sind keine Verbindungen mit mehr Deuteriumatomen, als aus ihrer Formel hervorgeht, vorhanden. In diesem Falle müßten die beiden genannten Peaks größer als der errechnete Wert sein. Bei der Verbindung (16) übersteigt der gefundene Wert für M^++ 1 den errechneten. Da die gleiche Erscheinung aber auch bei der undeuterierten Verbindung (15) auftritt, wird die Zunahme des (M^++1)-Peaks offensichtlich nicht durch Beimengungen einer tetradeuterierten Verbindung, sondern durch Anlagerung eines Wasserstoffatoms an das Molekülion im Massenspektrometer [86]) hervorgerufen. Lediglich bei der Verbindung (6) scheint eine Verunreinigung durch etwa 1,8 % eines trideuterierten Methylcyclohexans vorzuliegen. Da bei allen untersuchten Verbindungen praktisch keine Isotopenstreuung aufgetreten ist, kann die Auswertung der Spektren nach einem sehr einfachen Verfahren erfolgen, das am Beispiel des Bicyclo(2.2.2)octans und

seiner Derivate erläutert werden soll.
Um die Frage zu beantworten, ob das Bicyclo(2.2.2)octan-1-d bei der Photooximierung Deuterium verliert, müssen vier Massenspektren vorliegen: Die Spektren des deuterierten und des nicht deuterierten Kohlenwasserstoffs und die des deuterierten und des nicht deuterierten Oximierungsprodukts bzw. ihrer Derivate (in diesem Fall die Spektren der 2,4-Dinitrophenylhydrazone). Von diesen Spektren ist für die Auswertung nur eine Angabe erforderlich: Das Verhältnis zwischen der Höhe des Molekülionenpeaks und der Höhe des Peaks mit der um 1 geringeren Massenzahl. An diesem Verhältnis ist jedoch noch eine Korrektur anzubringen: Jeder Peak im Massenspektrum liefert durch die Isotopenverteilung (besonders durch den Gehalt an ^{13}C) der ihm entsprechenden Verbindung einen Beitrag zu dem ihm folgenden Peak. Die Werte sind leicht errechenbar und für die entsprechenden Bruttoformeln tabelliert [87].
Damit das Höhenverhältnis der beiden eben genannten Peaks dem hier interessierenden Mengenverhältnis der ihnen zugrundeliegenden Ionen entspricht, muß vom Molekülionenpeak der Beitrag des (M^+-1)-Peaks abgezogen werden. Die abzuziehenden Beträge sind bei allen untersuchten Verbindungen dieser Arbeit sehr gering.



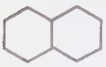
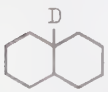
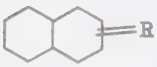
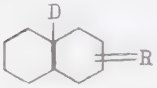
Betrachtet man zunächst den hier gezeigten Ausschnitt aus dem Spektrum des nicht deuterierten Kohlenwasserstoffs, das den $(M^{+}-1)$-Peak und den korrigierten Molekülionenpeak zeigt, so sieht man, daß die Höhe des $(M^{+}-1)$-Peaks 2 % von der des Molekülionenpeaks beträgt. Der kleine Peak entsteht dadurch, daß ein Teil der Molekülionen im Massenspektrometer ein

Wasserstoffatom verliert. Wäre das Bicyclo(2.2.2)octan-1-d zu 1oo % monodeuteriert, wie es die angegebene Formel verlangt, so müßte man erwarten, daß sein Massenspektrum ebenso aussieht wie das des nicht deuterierten Kohlenwasserstoffs, wobei jedoch alle Peaks um eine Einheit zu höheren Massenzahlen verschoben sind. Ein Blick auf das Spektrum zeigt jedoch, daß diese Bedingung nicht genau erfüllt ist. Der Molekülionenpeak erscheint zwar bei der Massenzahl 111 statt bei 11o , jedoch ist der (M^+-1)-Peak größer als der des nicht deuterierten Kohlenwasserstoffs. Offensichtlich hat die Vergrößerung des (M^+-1)-Peaks ihren Grund darin, daß auch nicht deuterierte Moleküle der Masse 11o anwesend sind. Die Zunahme des (M^+-1)-Peaks gegenüber dem des nicht deuterierten Kohlenwasserstoffs stellt ein direktes Maß für den prozentualen Anteil der nicht deuterierten Moleküle dar, da ja die Zunahme in Prozenten angegeben ist, bezogen auf die Höhe des M^+-Peaks = 1oo % . In diesem Fall hat der (M^+-1)-Peak um 1,6 % zugenommen; der Deuterierungsgrad läßt sich also mit 98,4 % errechnen.

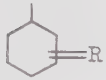
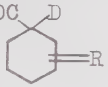
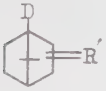
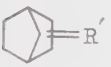
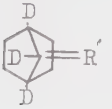
Die gleichen Überlegungen lassen sich auf die Spektren des deuterierten und des nicht deuterierten 2,4-Dinitrophenylhydrazons anwenden. Auch hier ist der (M^+-1)-Peak der deuterierten Verbindung größer als der der nicht deuterierten Verbindung. Die Zunahme dieses Peaks setzt sich jedoch aus zwei Anteilen zusammen: Der Peak muß zunächst größer sein(in diesem Fall um 1,6 %), weil nicht vollständig deuteriertes Ausgangsmaterial für die Photooximierung eingesetzt wurde. Die weitere Zunahme (in diesem Fall um o,2 %) hat ihre Ursache im Deuteriumverlust während der Photooximierung.
Nach diesem Schema wurden aus den Massenspektren der übrigen Verbindungen zunächst der Deuterierungsgrad und dann der Deuteriumverlust während der Reaktion errechnet. Auf eine Besonderheit bei der Bestimmung des Deuterierungsgrades des Adamantans-1,3,5,7-d_4 muß noch hingewiesen werden. Der (M^+-1)-Peak des tetradeuterierten Stoffs ist kleiner als der (M^+-1)-Peak des nicht deuterierten Adamantans. Es tritt aber beim tetradeuterierten Adamantan ein (M^+-2)-Peak auf , der beim nicht deuterierten Stoff praktisch nicht vorhanden ist. Diese

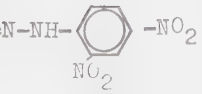
Erscheinung läßt sich so erklären: Der (M^+-1)-Peak entsteht ja durch Ablösung eines Wasserstoffatoms vom Molekülion im Massenspektrometer. Nun wird beim tetradeuterierten Adamantan offensichtlich in beträchtlichem Ausmaß Deuterium vom Brückenkopf abgelöst, so daß im Massenspektrum ein Peak auftritt, der im Massenspektrum um zwei Masseneinheiten zu niederen Massenzahlen verschoben ist. Bei der Auswertung der Spektren nach dem angegebenen Schema würden Fehler auftreten, wenn man nur die Änderung des (M^+-1)-Peaks berücksichtigen würde. Diese Fehler lassen sich aber eliminieren, wenn man die Differenz der Peakhöhe nicht aus den Höhen der (M^+-1)-Peaks, sondern aus den Summen der Höhen von (M^+-1)-Peak und (M^+-2)-Peak bildet, wenn man also die (M^+-2)-Peaks in die Rechnung mit einbezieht. Hierbei muß wieder die auf Seite 39 erwähnte Korrektur (in diesem Fall Berücksichtigung des Beitrags des (M^+-2)-Peaks zur Höhe des (M^+-1)-Peaks) vorgenommen werden.

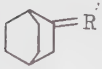
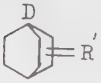
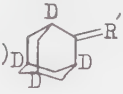
Bei allen anderen untersuchten Stoffen sind die (M^+-2)-Peaks entweder nicht vorhanden oder so klein, daß sie für die Auswertung ohne Bedeutung sind.
In der folgenden Tabelle sind für alle untersuchten Verbindungen die Höhen der (M^+-1)-Peaks angegeben (bezogen auf M^+-Peak = 100), weiterhin der daraus errechnete Deuterierungsgrad des Kohlenwasserstoffs und der Deuteriumverlust während der Photooximierung.

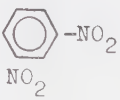
Untersuchte Verbindung	(M^+-1)-Peak (bezogen auf M=100, korr.)	Deuterierungsgrad (%)	Deuteriumverlust (%)
1) 	2,9		
2) 	6,9	96	
3) 	7,7		
4) 	12,1		0,4

=R = $=NOSi(CH_3)_3$

Untersuchte Verbindung	(M^+-1)-Peak (bezogen auf M=100, korr.)	Deuterierungsgrad (%)	Deuteriumverlust (%)
5)	8,1		
6)	12,3	95,8	
7) 	7,7		
8) 	14,0		2,1
9)	9,0		
10)	10,8	98,2	
11)	7,0		
12) 	9,4		0,6
13)	16,8		
14)	21,4	95,4	
15) 	2,3		
16) 	6,4		- 0,5

$=R$ = $=NOSi(CH_3)_3$, $=R'$ = 

Untersuchte Verbindung	(M^+-1)-Peak (bezogen auf M=1oo, korr.)	Deuterierungs-grad (%)	Deuterium-verlust (%)
17)	2,0		
18)	3,6	98,4	
19) 	1,8		
20) 	3,6		0,2
21)	22,8		
22)	27,8	95,0	
23)	1,0		
24) 	5,9		- 0,1

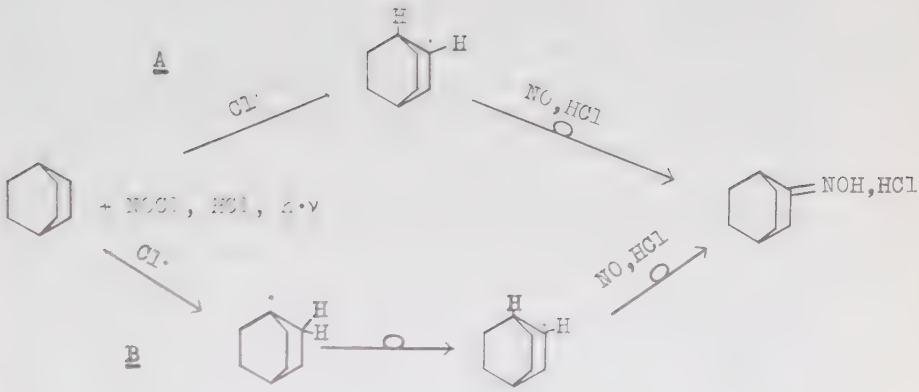
$=R' =$ 

Diskussion der Ergebnisse

Bevor der Versuch gemacht wird, die gefundenen Ergebnisse zu deuten, muß die Frage nach der Verläßlichkeit der erhaltenen Zahlenwerte gestellt werden. Die Reproduzierbarkeit von massenspektrometrischen Messungen hängt von einer ganzen Reihe von Faktoren ab. Besonders wichtig ist, daß immer bei der gleichen Anregungsspannung (bei allen untersuchten Stoffen 7o eV) gearbeitet wird, und daß die Spektren frei von "Untergrund" sind, d.h. daß keine Reste von vorher gemessenen Substanzen im Massenspektrometer sind. Auch die Messung der Peakhöhen ist mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, da die Grundlinie als Nullpunkt der Messung eine gewisse Breite besitzt, die von Messung zu Messung schwanken kann. Bei den hier durchgeführten Auswertungen zeigte es sich, daß eine Peakhöhe mit einer Genauigkeit von $\pm$ 1 mm gemessen werden kann, und daß die Ungenauigkeiten, die durch das Gerät verursacht werden, diese Größenordnung nicht überschreiten. Das bedeutet, daß die Peaks der Molekülionen, die etwa 1o cm lang sind, mit einer Genauigkeit von etwa 1 % bestimmt werden können. Die Zahlenwerte, die für den Deuteriumverlust angegeben sind, entsprechen jedoch Differenzen der Peakhöhen in der Größenordnung von einem Millimeter. Demnach liegen sämtliche Werte für den Deuteriumverlust bis auf den des deuterierten Methylcyclohexans und seiner Derivate (2,1 %) innerhalb der Fehlergrenze der Deuteriumbestimmung. Auch die negativen Werte beim trideuterierten Norbornan und beim tetradeuterierten Adamantan, die zwar formal einer Deuteriumzunahme entsprechen, jedoch für die betrachtete Reaktion ohne jeden Sinn sind, lassen sich durch die Ungenauigkeit der Messung erklären. Es bleibt die Frage, ob der Deuteriumverlust von 2,1 % bei der Photooximierung des Methylcyclohexans-1,7-d_2 auf eine Beteiligung der primären oder tertiären C-D-Bindung an der Reaktion zurückgeführt werden kann. Wenn man bedenkt, daß der deuterierte Kohlenwasserstoff durch katalytische Deuterierung von Methylencyclohexan hergestellt wurde, so erscheint es durchaus möglich, daß bei der gaschromatographischen Reinheitsprüfung des Olefins eine Verunreinigung durch isomere Olefine

mit endocyclischer Doppelbindung in der Größenordnung von 1 - 2 % nicht festgestellt wurde. Weiterhin ist zu bedenken, daß bei der Bestimmung des Deuterierungsgrades des Kohlenwasserstoffs immer nur eine intermolekulare, nicht aber eine intramolekulare Isotopenstreuung festgestellt werden kann; mit anderen Worten: man kann feststellen, ob zwei Deuteriumatome im Molekül vorhanden sind, man kann aber nicht ohne weiteres feststellen, welche Position im Molekül sie einnehmen. Schließlich wurde auf S. 38 erwähnt, daß die Größe des $(M^+ + 1)$-Peaks im Massenspektrum des Methylcyclohexan-1,7-d_2 auf einen geringen Gehalt an dreifach deuterierten Molekülen schließen läßt. Es ist klar, daß schon eine der drei genannten Fehlermöglichkeiten einen Deuteriumverlust in der beobachteten Grössenordnung hervorrufen kann. Diese Überlegungen machen deutlich, daß der beobachtete Effekt zu klein ist, um aus ihm Schlüsse über den Reaktionsablauf ziehen zu können. Wenn nunmehr festgestellt wird, daß alle untersuchten Verbindungen innerhalb der Fehlergrenze der verwendeten Methode kein Deuterium bei der Photooximierung verlieren, so liegt der Gedanke nahe, daß ein Primärangriff in der tertiären Position der Kohlenwasserstoffe durch den Isotopeneffekt des Deuteriums verhindert wird, daß also der Reaktionsablauf bei deuterierten Kohlenwasserstoffen anders ist als bei nicht deuterierten. Dieser Einwand erfordert detaillierte Überlegungen. Sie sollen am Beispiel des Bicyclo(2.2.2)octans-1-d durchgeführt werden, weil bei diesem Kohlenwasserstoff nur eine Brückenkopfposition deuteriert ist und man deshalb annehmen könnte, daß ein Angriff dann eben am nicht deuterierten Brückenkopf stattfindet. Außerdem ist beim Bicyclo(2.2.2)octan die Photochlorierung, die sich als Vergleichsreaktion heranziehen läßt, besonders gut untersucht. Die Photooximierung des Bicyclo-(2.2.2)octans [5] liefert das Bicyclo(2.2.2)octan-2-on-oxim in 7o % Ausbeute; die Photochlorierung [88] dagegen ergibt gleiche Anteile des 1- und 2-Chlorids.

Wenn man nun, wie es zu Beginn dieser Arbeit (S. 3) geschehen ist, die Photooximierung in Analogie zur Photochlorierung als eine Radikalreaktion auffaßt, deren Primärschritt im Angriff eines Chloratoms auf den Kohlenwasserstoff besteht, so kann man den Mechanismus der Photooximierung des Bicyclo(2.2.2)-octans schematisch auf folgende Weise beschreiben (Weg A):



Durch den Primärangriff des Chloratoms entsteht ein sekundäres Alkylradikal, das durch Abfangreaktion mit NO und anschließende Nitroso-Oxim-Umlagerung zum angegebenen Endprodukt reagiert. Ein exakterer Vergleich mit der Photochlorierung des Bicyclo[2.2.2]octans ergibt jedoch ein anderes Bild: Wie oben erwähnt, entstehen bei der Photochlorierung gleiche Anteile an sekundärem und tertiärem Chlorid. Danach wäre zu erwarten, daß auch bei der Photooximierung der Primärangriff zu gleichen Teilen in der tertiären und sekundären Position erfolgt. Dann wäre aber eine Oximausbeute von höchstens 50 % zu erwarten, da ja die Substitution am Brückenkopf ohne Umlagerung nicht zu einen Oxim führen kann. Da aber 70 % Oxim, bezogen auf eingesetztes Chlor, entstehen, müßte mindestens der Mehranteil von 20 % durch Primärangriff am Brückenkopf und anschließende Radikalotropie in die sekundäre Stellung (Weg a) entstanden sein, wobei immer vorausgesetzt ist, daß das Reaktivitätsverhältnis der sekundären und tertiären Wasserstoffatome bei diesem Kohlenwasserstoff für Photooximierung und Photochlorierung gleich ist.

Den zu erwartenden Deuteriumverlust kann man nunmehr auf folgende Weise abschätzen: Der Isotopeneffekt des Deuteriums liegt für die Photochlorierung in der Größenordnung $\geq$ [89]. Die Photochlorierung des Bicyclo(2.2.2)octans liefert sekundäre und tertiäre Substitutionsprodukte zu gleichen Teilen; daraus errechnet sich ein Reaktivitätsverhältnis von 1 : 6 für sekundäre und tertiäre C-H-Bindungen. Demnach würden beim Bicyclo(2.2.2)octan-1-d folgende Bindungen um einen radikalischen Primärangriff konkurrieren: zwölf sekundäre C-H-Bindungen (relative Reaktivität: 1), eine tertiäre C-H-Bindung (relative Reaktivität: 6), eine tertiäre C-D-Bindung (relative Reaktivität: 3). Der Anteil der Reaktion, der über die C-D-Bindung verläuft und zu einem Deuteriumverlust führen muß, beträgt also 3 : (12 + 6) = 1 : 6 = 15 %. Demnach müßten bei einer Beteiligung der Brückenköpfe an der Photooximierungsreaktion des Bicyclo(2.2.2)octans etwa 15 % des gebildeten Oxims das Deuterium verloren haben. Dieser Betrag aber liegt weit außerhalb der Meßfehlergrenzen und wäre bei der Auswertung der Massenspektren sicher registriert worden. Durch das Ausbleiben des Deuteriumverlustes ist somit eindeutig bewiesen worden, daß das gesamte erhaltene Oxim nur durch Reaktion in der 2-Position des Bicyclo(2.2.2)octans entstanden ist. Wenn man nun noch berücksichtigt, daß die Ausbeute an Bicyclo(2.2.2)octanonoxim mit 7o % wesentlich höher ist, als nach dem Ergebnis der Photooximierung zu erwarten wäre, so muß das Reaktivitätsverhältnis der Wasserstoffatome des Bicyclo(2.2.2)octans bei der Photooximierung anders sein als bei der Photochlorierung. Hier liegt ein weiterer Hinweis dafür vor, daß der Primärschritt der Photooximierung, wie schon auf Seite 5 ff. diskutiert wurde, nicht mit dem der Photochlorierung vergleichbar ist. Offenbar liegt hier ein anderer Mechanismus vor, etwa die auf Seite 8 erwähnte Reaktion einer photochemisch angeregten Nitrosylchlorid-molekel mit einer CH_2-Gruppierung in einer Vierzentrenreaktion. Die hier aufgezeigten Unterschiede zwischen Photochlorierung und Photooximierung lassen sich an den beiden untersuchten Kohlenwasserstoffen von Bicyclo(2.2.1)heptan-struktur nicht feststellen. Die Photochlorierung des Norbornans

liefert nur 2-Substitutionsprodukte [90)91)]. Die Reaktionsträgheit der Brückenkopfstellung, die sich in diesem Ergebnis bemerkbar macht, findet sich auch als Resultat der Untersuchungen in dieser Arbeit wieder. Beiden Reaktionen gemeinsam ist auch die eigentümliche Tatsache, daß in der 7-Position des Norbornans keine Substitution stattfindet [90)91)]. Zwar ist für ein Alkylradikal in der 7-Position die planare Konfiguration möglich, aber anscheinend wird durch die Spannung des Moleküls der normale Tetraederwinkel derart stark deformiert, daß für ein intermediär auftretendes Radikal sehr ungünstige Bedingungen vorliegen.
Durch Röntgenstrukturanalyse an einem Camphanderivat [92)] konnte gezeigt werden, daß der C-1 - C-7 - C-4 -Winkel bei derartigen Verbindungen nur 93° beträgt.

Die Photooximierung des tetradeuterierten Adamantans hat gezeigt, daß das rein und in hoher Ausbeute entstehende Oxim ausschließlich durch Angriff in der sekundären Position des Adamantans entstanden ist. Damit haben sich die gelegentlich geäußerten Vermutungen [42)], daß an der Oximbildung die reaktiven Brückenkopfpositionen des Adamantans beteiligt seien, nicht bestätigt. Daß derartige Vermutungen immerhin nicht ohne Grund geäußert wurden, zeigt eine neue Synthese des Adamantanons [93)]. Aus 1-Hydroxy-adamantan entsteht in konzentrierter Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur das Adamantanon-2 in über 80 % Ausbeute. Der Mechanismus dieser Reaktion ist bisher nicht näher untersucht worden.
Ein Vergleich der Photochlorierung und der Photooximierung des Adamantans, wie er für das Bicyclo(2.2.2)octan durchgeführt wurde, ergibt keine neuen Aufschlüsse über den Mechanismus der Photooximierung. Bei der Photochlorierung [38)] entstehen 1- und 2-Adamantylchlorid im Verhältnis 37 : 63 . Da die Photooximierung das Adamantanonoxim in 63 % Ausbeute liefert, bezogen auf eingesetztes Chlor, ist der Anteil der gefundenen sekundären Substitutionsprodukte bei beiden Reaktionen gleich.

Vor der Diskussion der Ergebnisse der Photooximierung des in der 9-Stellung deuterierten Dekalins ist es zweckmäßig, den

Ausgangspunkt dieser Untersuchung zu betrachten, nämlich jene Arbeit [6], in der die Photooximierung des Dekalins durchgeführt wurde, und die zu dem Befund führte, daß die Photooximierung des trans--Dekalins in beträchtlicher Menge cis--ß-Dekalonoxim liefert. Dieses Ergebnis mußte zu der Vorstellung führen, daß der Konfigurationswechsel während der Reaktion einen Primärangriff in der angularen Stellung des Dekalins voraussetzt. Wie auf Seite 33 erwähnt wurde, konnte der Übergang vom trans-Dekalin zu einem Oxim mit cis-Konfiguration bei der Nacharbeitung der entsprechenden Versuche jedoch nicht bestätigt werden. Vermutlich sind die Ergebnisse Heuschkels darauf zurückzuführen, daß für jene Untersuchung die Gaschromatographie als analytisches Hilfsmittel nicht oder nur in unvollkommener Form zur Verfügung stand. Daher scheint es durchaus möglich zu sein, daß das als Ausgangsprodukt verwendete trans-Dekalin nicht rein war, da der Reinheitsgrad lediglich durch den Brechungsindex kontrolliert wurde. Auch muß die Identifizierung der erhaltenen Produkte durch IR- und UV-Spektroskopie als sehr problematisch beurteilt werden.

Da nunmehr festgestellt wurde, daß der von Heuschkel beschriebene Übergang von der trans- in die cis-Konfiguration während der Photooximierung des Dekalins nicht stattfindet, besteht auch kein Anlaß mehr für die Annahme eines Primärangriffs in der angularen Stellung. Deswegen ist das gefundene Ergebnis - die Oximierungsprodukte eines cis-trans-Isomerengemisches des Dekalin-9-d enthalten noch das gesamte Deuterium - nicht überraschend und steht im Einklang mit der Tatsache, daß bei keiner anderen Substitutionsreaktion in einer sekundären Position des Dekalins Umlagerungen aus der trans- in die cis-Reihe oder umgekehrt bekannt geworden sind. Wie durch eine Untersuchung von Bartlett [94] und Mitarbeitern gezeigt wurde, finden solche Übergänge nur dann statt, wenn selektiv 9-Dekalylradikale erzeugt werden, in der genannten Arbeit z.B. durch die Zersetzung von Perestern der 9-Dekalincarbonsäure . Bei diesen Reaktionen konnten aber keine 1,2- oder 1,3-Wasserstoffverschiebungen aus der tertiären in die sekundären Positionen des Dekalins nachgewiesen werden. Eben diese Radikalotropien wären aber eine Voraussetzung für eine Oximbildung unter Deuteriumverlust.

Da das Methylcyclohexan als ein Ausschnitt aus der Struktur des Dekalins aufgefaßt werden kann, entspricht die Tatsache, daß bei der Photooximierung des Methylcyclohexans-1,7-d_2 das Deuterium in der tertiären Position des Moleküls erhalten bleibt, den eben geschilderten Ergebnissen bei der Photooximierung des deuterierten Dekalins.
Der Befund, daß auch das Deuterium an der Methylgruppe erhalten bleibt, beweist, daß im erhaltenen Oximgemisch kein Hexahydrobenzaldoxim vorhanden ist, wie schon die Photooximierung des nicht deuterierten Methylcyclohexans [4] ergeben hat.
Ganz allgemein ist es bisher weder gelungen, durch Photooximierung an einer Methylgruppe Aldoxime zu erzeugen, abgesehen von Sonderfällen wie beim Toluol [95] oder beim Methylcyclopropan [96], noch tertiäre Wasserstoffatome unter Bildung tertiärer Nitrosoverbindungen zu abstrahieren. Eine schlüssige Erklärung für diese Erscheinungen steht noch aus; sie sind jedoch ein Hinweis darauf, daß zwischen dem Ablauf der Photooximierung und dem der Photochlorierung wesentliche Unterschiede bestehen müssen, denn die Erzeugung primärer und tertiärer Alkylchloride durch Photochlorierung ist bekanntlich ohne weiteres möglich.

Zusammenfassung

Folgende deuterierte Kohlenwasserstoffe wurden synthetisiert: 7,7-Dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan-1-d, Bicyclo(2.2.1)-heptan-1,4,7-d_3, Bicyclo(2.2.2)octan-1-d, Adamantan-1,3,5,7-d_4, Dekalin-9-d und Methylcyclohexan-1,7-d_2 . Alle Kohlenwasserstoffe wurden photooximiert und die erhaltenen Oxime auf ihren Deuteriumgehalt untersucht. Es wurde gefunden, daß die Oxime noch das gesamte Deuterium der Ausgangskohlenwasserstoffe enthalten. Hieraus wurde der Schluß gezogen, daß der Primärangriff der Photooximierung ausschließlich in der Position des Kohlenwasserstoffs angreift, an der sich nach der Reaktion die Oximinogruppe befindet. Benachbarte C-H-Bindungen, insbesondere die Brückenkopfpositionen der bicyclischen Kohlenwasserstoffe sind an der Reaktion nicht beteiligt. Aus einem

Vergleich der Produktverteilungen bei der Photochlorierung und der Photooximierung des Bicyclo(2.2.2)octans ging hervor, daß bei diesem Kohlenwasserstoff die relativen Reaktivitäten der Wasserstoffatome für beide Reaktionen verschieden sind. Dieser Befund wurde als Hinweis darauf gewertet, daß Photochlorierung und Photooximierung nicht nach dem gleichen Mechanismus ablaufen. Ferner wurde festgestellt, daß bei der Photooximierung des trans-Dekalins im Gegensatz zu früheren Angaben kein Übergang in die cis-Konfiguration erfolgt.

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

1. Allgemeines

Alle Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden teils vom Laboratorium Ilse Beetz, vormals Dr. Schoeller, Kronach/Ofr., teils von Herrn H.J. Wurmstich im Chemischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt.
Die Brechungsindices wurden in einem Abbe-Refraktometer bei 20° bestimmt.

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden an folgenden Geräten vorgenommen: Beckman GC 2 und F und M , Modell 720 .

Folgende Kolonnen wurden verwendet:

AEB 7 : 6 m lang, 5 mm Ø, Celite 545 + 5,7 % Siliconfett + 5,7 % Flexol
AEB 61 : 2 m lang, 5 mm Ø, Chromosorb R 45 - 60 + 20 % Siliconfett + 2 % Lithelen
AEB 113 : 8 m lang, 5 mm Ø, Chromosorb R 45 - 60 + 20 % Tris-cyanoäthoxy-propan
AEB 119 : 4 m lang, 5 mm Ø, Chromosorb G (NAW) + 0,5 Gew. % SE 30
AEB 122 : 4 m lang, 5 mm Ø, Chromosorb G (AW) + 5 Gew. % Apiezon L
AEB 138 : 2 m lang, 5 mm Ø, Chromosorb G (AW) DMCS 60 - 80 + 2 % Siliconpolymeres SE 30
AEB 144 : 6,5 m lang, 3 mm Ø, Chromosorb G (AW) DMCS 60 -80 + 2 % Siliconpolymeres SE 30 .

Infrarotspektrometer: Perkin-Elmer, Modell 221 ; die Spektren fester Substanzen wurden an KBr-Pastillen aufgenommen, die von flüssigen Substanzen an kapillaren Schichten.

Kernresonanzspektrometer: Varian, Typ HR 60 und A 60 .

Massenspektrometer: Associated Electrical Industries, Typ MS 9 .

2. Herstellung der deuterierten Kohlenwasserstoffe

Versuche zur Herstellung von Dekalin-9,1o-d_2

a) Δ9,1o-Oktalin

1ooo g ß-Dekalylformiat (Isomerengemisch, Herkunft: Dragoco, Holzminden) wurden mit einer Mischung von 6oo g Kaliumhydroxid in 5oo ml Wasser zum Sieden erhitzt und unter kräftigem Rühren acht Stunden lang gekocht. Das Verseifungsprodukt wurde nach dem Erkalten mit Äther versetzt und zunächst mit Wasser, danach mit Salzsäure und anschließend wieder mit Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser neutral reagierte. Anschließend wurde der Äther am Rotationsverdampfer entfernt.
Ausbeute an isomeren ß-Dekalolen: 825 g (97,5 % d.Th.).
Zur Wasserabspaltung [44] wurde 1 kg (6,5 Mol) ß-Dekalol mit 5oo g (7,5 Mol) frisch geschmolzenem und noch heiß pulverisiertem Zinkchlorid 8 Stunden lang auf 17o° erhitzt. Das entstandene Oktalingemisch wurde mit Wasserdampf abdestilliert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde es unter Zusatz von Natrium destilliert, wobei eine kurze, mit Braunschweiger Wendeln gefüllte Kolonne benutzt wurde.
Ausbeute: 77o g (87 % d.Th.), Kp_9: 66 - 68°, n_D^{2o}: 1,4943 .
Die gaschromatographische Untersuchung (AEB 61/13o°/H_2/4 µl/2o psi) des Oktalingemisches zeigte, daß das gewünschte Δ9,1o-Oktalin zu etwa 65 % vorlag.

Zur Isomerisierung [45] wurden 52o g (3,5 Mol) Phosphorpentoxid und 9oo g (6,6 Mol) Oktalingemisch 2 Stunden lang unter Rühren auf 14o° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden unter Rühren und Schütteln vorsichtig Eisstücke in die Reaktionsmischung geworfen, bis keine Wärmeentwicklung mehr auftrat. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und über Natrium destilliert.
Ausbeute: 675 g (75 % d.Th.), Kp_9: 66 -67°, n_D^{2o} : 1,4978 .
Nach dem Gaschromatogramm (AEB 61/13o°/H_2/4 µl/2o psi) bestand das Gemisch jetzt zu 93 % aus Δ9,1o-Oktalin.

Um reines Δ9,1o-Oktalin zu erhalten, wurde das Gemisch über das Nitrosochlorid gereinigt [44].
Hierzu wurden 5oo g (3,7 Mol) des Gemisches mit 47o g (4 Mol) Isoamylnitrit vermischt, auf -15° abgekühlt und bei dieser Temperatur mit 15o ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach zwei Stunden wurde das blaue 9-Chlor-1o-Nitroso-dekalin abgesaugt und dreimal aus Aceton umkristallisiert, wobei nicht über 5o° erwärmt wurde.
Ausbeute: 19o g (24 % d.Th.), F. 89° (Lit.[44] 91°).

Zur Regenerierung des Olefins [46] wurden 2 g 9-Chlor-1o-nitroso-dekalin mit 16o g N,N-Dimethylanilin auf 75° erhitzt. Bei dieser Temperatur trat eine Gasentwicklung auf. Dann wurde langsam auf 85° erhitzt, und im Verlauf von drei Stunden wurden in kleinen Portionen weitere 98 g der Chlornitrosoverbindung in das Reaktionsgefäß gebracht. Nach einer weiteren Stunde wurde die Reaktionsmischung abgekühlt und mit 5oo ml Petroläther (Kp. 3o - 5o°) verdünnt. Die organische Phase wurde dann mit eiskalter, halbkonzentrierter Salzsäure fünfmal gewaschen. Danach wurde die Lösung noch mit wäßriger Hydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abdestillieren des Petroläthers über Natrium stehengelassen. Danach wurde der Rückstand zweimal destilliert.
Ausbeute: 54 g (79 % d.Th.), Kp_9: 66 - 67°, n_D^{2o}: 1,4999 (Lit.[44] 1,4996).

Das erhaltene Δ9,1o-Oktalin erwies sich bei der gaschromatographischen Untersuchung als einheitlich.
(AEB 61/13o°/H /3 µl/2o psi).
Im Kernresonanzspektrum traten keine olefinischen Protonen auf.

b) Deuterierungsversuche

In einer Schüttelente wurden 3o g (o,22 Mol) frisch über Natrium destilliertes Δ9,1o-Oktalin, gelöst in 2oo ml Eisessig, mit 1,5 g Palladium/Tierkohle (1o % Pd) bei Zimmertemperatur deuteriert. Das verwendete Deuterium (Herkunft: Carl Roth, Karlsruhe) besaß eine Reinheit von 98 %. Die

Deuteriumaufnahme war nach etwa 12 Stunden beendet. (Kontrolle durch die Tetranitromethanprobe). Zur Aufarbeitung wurde der Katalysator abfiltriert. Die Reaktionslösung wurde mit viel Wasser verdünnt und dreimal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit verdünnter Natriumhydrogencarbonatlösung und anschließend mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde der Äther im Vakuum entfernt und danach der Rückstand über eine Vigreux-Kolonne destilliert.

Ausbeute: 29,5 g (95,5 % d.Th.), Kp_{10}: 6o -61°, n_D^{2o}: 1,4709 .

Wie die Gaschromatogramme (AEB 61/13o°/H_2/4 µl/2o psi) zeigten, entstand bei der Deuterierung in Eisessig ein Gemisch aus 84 % des trans- und 16 % des cis-Isomeren des deuterierten Dekalins.

Das reine trans-Isomere wurde durch Destillation des Gemisches über eine Ringspaltsäule nach E. Jantzen (Hersteller: Destillationstechnik Stage KG, Köln) gewonnen. Es wurde bei einem Rücklaufverhältnis von 5o : 1 und bei sehr geringer Belastung der Säule (Rücklauf etwa 5 Tropfen in 1o Sekunden) im Wasserstrahlvakuum destilliert. In der Vorlage wurden Fraktionen von etwa 4 ml gesammelt und gaschromatographisch (AEB 138/ 13o°/ He/2 µl) auf ihre Zusammensetzung untersucht. Aus 13o g Isomerengemisch wurden 94 g gaschromatographisch reines dideuteriertes trans-Dekalin erhalten. Die Bestimmung des Gesamtdeuteriumgehalts durch Verbrennung der Probe, Reduktion des entstandenen Wassers und gaschromatographische Deuteriumbestimmung ergab, daß die Deuterierung im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1 erfolgt war.

Die erst später möglichene massenspektrometrische Untersuchung zeigte jedoch, daß weitgehende intermolekulare Isotopenstreuung eingetreten war. Im Massenspektrum waren die Molekülionenpeaks der Moleküle $C_{1o}H_{18}D_o$ bis $C_{1o}H_{12}D_6$ erkennbar.

Die Deuterierungsversuche mit dem Katalysator Tris-triphenyl-phosphinrhodiumchlorid [5o] in homogener Phase wurden in Methanol, Eisessig, Benzol und Chloroform ausgeführt, wobei jeweils 2 g Olefin und 2oo mg des Komplexes eingesetzt wurden. Die Deuterierung führte in keinem Fall zum Erfolg, ebensowenig ein Deuterierungsversuch in Benzol bei 8o°.

Herstellung von Dekalin-9-d

a) 9-Chlordekalin wurde nach einer Vorschrift von Greene und Lowry [54] durch Addition von HCl an Δ9,1o-Oktalin hergestellt.

b) Der Austausch des Chlors gegen Deuterium wurde in Abänderung einer Vorschrift der beiden eben genannten Autoren[97] auf folgende Weise erzielt:
1o g (o,o58 Mol) des 9-Chlordekalins (cis-trans-Isomerengemisch im Verhältnis 55 : 45) wurden mit 17,5 g (o,o6 Mol) Tri(n-butyl)zinndeuterid (Herkunft: Prof. W.P. Neumann, Gießen) unter Luftausschluß auf 1oo° erwärmt. In Abständen von 3o min wurde jeweils eine geringe Menge 1,1'-Dicyan-azocyclohexan (insgesamt etwa 5oo mg) zum Reaktionsgemisch hinzugefügt. Nach vier Stunden wurde das entstandene 9-Deuterodekalin abdestilliert. Nach einer weiteren Destillation (Kp_{1o}: 6o°) wurde es gaschromatographisch untersucht.
Ausbeute 65 g (81 % d.Th.)
Die beiden cis-trans-Isomeren waren im Verhältnis 59 : 41 vorhanden.

Herstellung von Methylcyclohexan-1,7-d_2

a) Methylencyclohexan wurde nach der Vorschrift von Cope [58] hergestellt. Nach der gaschromatographischen Analyse (AEB 122/8o°/He) enthielt das Olefin keine endocyclischen Isomeren.

b) Zur homogenen Deuterierung wurden 5 g (o,o52 Mol) Methylencyclohexan in 3o ml Methanol gelöst und mit 5oo g Tristriphenylphosphinrhodiumchlorid [5o] als Katalysator versetzt. Die Deuterierung war bei Zimmertemperatur in zwei Stunden beendet. Die Deuterierungslösung wurde mit 25o ml Wasser versetzt und anschließend dreimal mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde dreimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Danach wurde der Äther abdestilliert und hierauf bei 99° der deuterierte Kohlenwasserstoff. Das Methylcyclohexan-1,7-d_2 war gaschromatographisch einheitlich (AEB 138/8o°/He/ 3 μl). Ausbeute: 4 g (96 % d.Th.)

7,7-Dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan-1-d

a) Die 2-Oxo-7,7-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan-1-carbonsäure (Ketopinsäure) wurde nach Bartlett und Knox [58] aus dem Campher-1o-sulfochlorid hergestellt.

b) 7,7-Dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan-1-carbonsäure
21 g (o,115 Mol) Ketopinsäure wurden mit 21 g (4,2 Mol) Hydrazinhydrat und 175 ml Diäthylenglykol zwei Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Danach wurde das Reaktionsgefäß mit einem absteigenden Kühler versehen und Wasser und Hydrazinhydrat abdestilliert, bis die Temperatur im Kolben auf 195° gestiegen war. Diese Temperatur wurde 5 Stunden lang eingehalten. Nach dem Abkühlen wurde die alkalische Lösung mit der doppelten Menge Wasser verdünnt und mit konzentrierter Salzsäure angesäuert; hierauf wurde dreimal mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb die Apocamphancarbonsäure zurück. Nach Umkristallisieren aus Wasser hatte sie einen Schmelzpunkt von 215° (Lit.[58]: 216-217°).
Ausbeute: 16,2 g (84 % d.Th.)

c) 1-Chlor-7,7-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan
In einen 5oo ml Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Anschluß für Inertgas wurden 2o g (o,12 Mol) Apocamphancarbonsäure, 5,1 g (o,12 Mol) Lithiumchlorid, 54 g (o,12 Mol) Bleitetraacetat und 27o ml Benzol gegeben. Der Luftsauerstoff wurde aus dem Kolben durch Einleiten von Stickstoff verdrängt. Hierauf wurde der Kolbeninhalt unter heftigem Rühren langsam bis zum Sieden erhitzt. Nach Beendigung der CO_2-Entwicklung wurde noch eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Hierauf wurde das ausgeschiedene Blei(II)acetat durch Filtration abgetrennt und mit Benzol nachgewaschen. Die vereinigten benzolischen Lösungen wurden mit 2 n Natronlauge und anschließend mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Benzols zurückbleibende 1-Chlor-7,7-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan wurde bei Normaldruck und 9o° zweimal sublimiert. Der Schmelzpunkt betrug 17o° (Lit.[58]: 17o-171°).
Das Chlorid war gaschromatographisch einheitlich (AEB 122/1oo°/-He).

Die Ausbeute betrug 6,9 g (39 % d.Th.).
Der abfiltrierte Niederschlag des Blei(II)acetats wurde mit 2 n Natronlauge ausgewaschen. Diese Lösung wurde mit den alkalischen Extrakten der Benzollösung vereinigt. Durch Ansäuern mit Salzsäure und Extraktion mit Äther ließen sich 5,2 g Apocamphancarbonsäure rückgewinnen. Die Ausbeute an 1-Chlor-7,7-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan, bezogen auf umgesetzte Säure, betrug demnach 52 % d.Th.

d) 7,7-Dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan-1-d
In einen völlig trockenen 15o ml Kolben wurde 2 g 1-Chlor-7,7-dimethyl-bicyclo(2.2.1)heptan und 4o ml Äthanol-OD gegeben. Das Deuteroäthanol war durch Hydrolyse von Diäthylcarbonat mit D_2O nach einer Vorschrift von Streitwieser [98] hergestellt worden. Der Kolben war mit einem Inertgas-Einleitungsrohr und einem Rückflußkühler versehen. Die obere Öffnung des Kühlers wurde mit einer auf -78° gekühlten Kühlfalle verbunden. Der Kolbeninhalt wurde bis zum Sieden erwärmt. Innerhalb von drei Stunden wurde 4 g Natrium, das unter Benzol zerschnitten worden war, in die Reaktionslösung geworfen. Hierbei wurde auf sorgfältigen Feuchtigkeitsausschluß geachtet. Nach dem Zusatz des gesamten Natriums wurden noch 2o ml C_2H_5OD in den Kolben gegeben. Nach weiteren drei Stunden hatte sich das Natrium vollkommen umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser verdünnt, mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung mit 2 n Schwefelsäure und mehrmals mit Wasser gewaschen. Der Rückflußkühler und die Falle wurden mit Äther gespült, um geringe Mengen eines weißen Sublimats zu entfernen. Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Der Rückstand, der nach dem Verdampfen des Äthers zurückblieb, wurde aus Methanol umkristallisiert und danach bei 8o° und Normaldruck sublimiert.
F. 86 - 87° (Schmelzpunkt von 7,7-Dimethyl-bicyclo(2.2.1)-heptan [99]: 86°). Die Substanz war gaschromatographisch einheitlich (AEB 122/7o°/He).

Bicyclo(2.2.1)heptan-1,4,7-d_3

a) 1,2,3,4,7,7-Hexachlor-bicyclo(2.2.1)hepten-2 wurde nach der Vorschrift von Schmerling [63] hergestellt.

b) 1,4,7,7-Tetrachlor-bicyclo(2.2.1)heptan
1o g (o,o33 Mol) 1,2,3,4,7,7-Hexachlor-bicyclo(2.2.1)hepten-2 wurden zusammen mit 15 g (o,15 Mol) Triäthylamin und 8o ml Methanol in eine Schüttelente gegeben und unter Zusatz von o,5 g Palladium auf Kohle bei Zimmertemperatur hydriert. Innerhalb einer Stunde und unter beträchtlicher Erwärmung wurden 2,32 l Wasserstoff aufgenommen. Danach wurde vom Katalysator abfiltriert, mit HCl angesäuert und mit viel Wasser verdünnt. Die wäßrige Lösung wurde dreimal ausgeäthert, die ätherischen Extrakte mehrmals mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb eine farblose Substanz zurück, die aus Methanol umkristallisiert wurde.
Ausbeute: 7,2 g (91 % d.Th.), F. 2o2° . Nach zwei weiteren Kristallisationen und einer Sublimation im Wasserstrahlvakuum bei 8o° stieg der Schmelzpunkt auf 2o6-2o7° .

Analyse: $C_7H_8Cl_4$						
	Ber.	C	35,93	H	3,45	Cl 6o,62
	Gef.	C	36,15	H	3,41	Cl 6o,6o

Infrarot- und Kernresonanzspektrum siehe Seite 23 bzw. 25.

c) syn-1,2,3,4,7-Pentachlor-bicyclo(2.2.1)hepten-2
1o g 1,2,3,4,7,7-Hexachlor-bicyclo(2.2.1)hepten-2 wurden zusammen mit 5,6 g (o,1 Mol) Kaliumhydroxid und 1oo ml Methanol in eine Schüttelente gegeben und unter Zusatz von 2 g Raney-Nickel bei Zimmertemperatur hydriert. Die Wasserstoffaufnahme war nach sechs Stunden beendet. Insgesamt wurden o,786 l Wasserstoff aufgenommen. Nach Beendigung der Reduktion wurde die methanolische Lösung mit Salzsäure angesäuert und mit viel Wasser verdünnt. Sie wurde dreimal mit Äther extrahiert und die ätherischen Extrakte dreimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert.
Ausbeute: 7,8 g (88 % d.Th.), F. 57° (Lit. [61]: 59,2-59,8°).
Im Kernresonanzspektrum zeigte sich ein Singulett bei 5,8 τ

und ein A_2B_2-Spektrum zwischen 7,4 und 8,2 τ , im Infrarotspektrum trat eine charakteristische Bande bei 6,25 μ auf, beides in Übereinstimmung mit den Literaturangaben.

d) 1,4,7-Trichlor-bicyclo(2.2.1)heptan

1. Durch Reduktion von 1,4,7,7-Tetrachlor-bicyclo(2.2.1)-heptan.

   5 g (o,o21 Mol) 1,4,7,7-Tetrachlorbicyclo(2.2.1)heptan wurde mit 2,8 g (o,o5 Mol) KOH und 5o ml Methanol unter Zusatz von 1 g Raney-Nickel hydriert. Nach Aufnahme von 47o ml Wasserstoff kam die Hydrierung zum Stillstand. Die Aufarbeitung wurde ebenso durchgeführt wie bei den beiden eben genannten Verbindungen. Das in einer Ausbeute von 3,3 g (8o % d.Th.) entstehende 1,4,7-Trichlor-bicyclo(2.2.1)-heptan schmolz bei 65 - 66°.

   Analyse: $C_7H_9Cl_3$ Ber. C 42,14 H 4,55 Cl 53,31
   Gef. C 41,95 H 4,66 Cl 54,oo

   Kernresonanz- und Infrarotspektrum siehe Seite 26.

2. Durch Reduktion von 1,2,3,4,7-Pentachlor-bicyclo(2.2.1)-hepten-2 .

   5 g (o,o19 Mol) 1,2,3,4,7-Pentachlor-bicyclo(2.2.1)hepten-2 wurde in 5o ml Methanol gelöst undunter Zusatz von 1o g (o,1 Mol) Triäthylamin und 1 g Raney-Nickel bei Zimmertemperatur hydriert. 1,39 l Wasserstoff wurden aufgenommen. Nach der üblichen Aufarbeitung blieb in 86 % Ausbeute ein Stoff zurück, der mit dem vorher genannten 1,4,7-Trichlor-bicyclo(2.2.1)heptan in Bezug auf Schmelzpunkt und spektrale Daten vollkommen identisch war. Der Schmelzpunkt ergab keine Depression.

   Analyse: $C_7H_9Cl_3$ Ber. C 42,14 H 4,55 Cl 53,31
   Gef. C 41,87 H 4,66 Cl 53,11

e) Norbornan-1,4,7-d_3

3 g (o,o13 Mol) 1,4,7-Trichlor-bicyclo(2.2.1)heptan werden nach der Vorschrift auf Seite 59 mit 1o g Natrium und insgesamt 7o ml C_2H_5OD umgesetzt. Da das Trideuteronorbornan außerordentlich flüchtig ist, konnte die Extraktion der Reaktionsmischung mit Äther nicht angewendet werden, da beim Abdestillieren des

Lösungsmittels Verluste auftreten. Die Reaktionsmischung wurde nach dem Verdünnen mit Wasser mit Tetrachlormethan extrahiert, die Tetrachlormethanlösung wurde nach dreimaligem Waschen mit Wasser über P_2O_5 getrocknet und nach gaschromatographischer Gehaltsbestimmung (AEB 122/8o°/He) direkt für die Photooximierung verwendet.

Zur Gewinnung einer analytisch reinen Probe des Norbornan-1,4,7-d_3 wurde die eben beschriebene Reaktion wiederholt, doch wurde jetzt die Extraktion der Reaktionsmischung mit Äther vorgenommen. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels blieb in geringer Menge (7o mg) ein farbloser Stoff zurück, der nach Sublimation bei 75° und Normaldruck einen Schmelzpunkt von 84 - 85° besaß (Norbornan F 86 - 87° 1oo)) und gaschromatographisch (AEB 122/7o°/He) die gleiche Retentionszeit wie Norbornan besaß. Im Kernresonanzspektrum wurde ein Multiplett zwischen 8,3 und 9,1 τ beobachtet.

Bicyclo(2.2.2)octan-1-d

a) Bicyclo(2.2.2)octan-1-carbonsäure wurde nach der Vorschrift von Grob und Mitarbeitern hergestellt.

b) 1-Chlor-bicyclo(2.2.2)octan
18,5 g (o,13 Mol) Bicyclo(2.2.2)octan-1-carbonsäure, 57,5 g (o,13 Mol) Bleitetraacetat und 5,7 g (o,13 Mol) Lithiumchlorid wurden zusammen mit 25o ml Benzol in der auf Seite 58 beschriebenen Weise umgesetzt. Erhalten wurden 11,1 g 1-Chlorbicyclo(2.2.2)octan, F. 99 - 1oo° (Lit. [72]: 1o1,5 - 1o2,5°). Zurückgewonnen wurden 3,9 g der Carbonsäure. Die Ausbeute, bezogen auf umgesetzte Carbonsäure betrug demnach 74 % .

c) Bicyclo(2.2.2)octan-1-d
In der auf Seite 59 beschriebenen Apparatur wurde 2 g 1-Chlor-bicyclo(2.2.2)octan mit 4 g Natrium und insgesamt 6o ml C_2H_5OD umgesetzt. Nach der angegebenen Aufarbeitung wurden 1,1 g (71 % d.Th.) einer farblosen Verbindung erhalten, die einen Schmelzpunkt von 169° besaß und gaschromatographisch die gleiche Retentionszeit wie das Bicyclo(2.2.2)-octan besaß (AEB 122/1oo°/He).

Adamantan-1,3,5,7-d_4

a) 1,3,5,7-Tetrabromadamantan wurde nach den Angaben von Stetter [101] hergestellt.

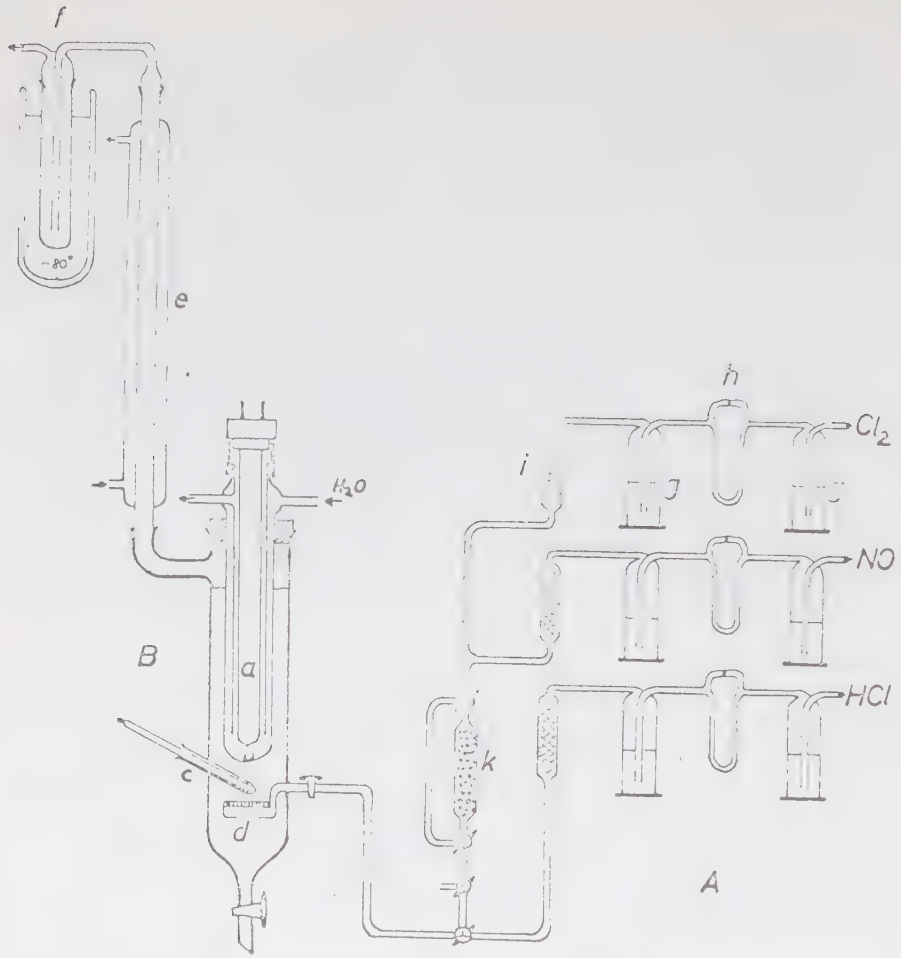
b) In einen 100 ml Dreihalskolben mit eingesetztem Kühlfinger und Anschluß zum Einleiten von Inertgas wurden nach dem Verdrängen des Sauerstoffs durch Stickstoff 2 g (0,006 Mol) 1,3,5,7-Tetrabromadamantan und 8,5 g (0,024 Mol) Triphenylzinndeuterid (hergestellt nach Kuivila [53] durch Reduktion von Triphenylzinnchlorid mit Lithiumaluminiumdeuterid) gegeben. Der Kolbeninhalt wurde 6 Stunden lang auf 80° erhitzt. Nach jeder Stunde wurde eine kleine Menge 1,1'-Dicyan-azocyclohexan zum Reaktionsgemisch hinzugesetzt, insgesamt etwa 300 mg . Das Adamantan-1,3,5,7-d_4 sublimierte an den mit Wasser gekühlten Kühlfinger und wurde von Zeit zu Zeit entfernt. Ausbeute: 460 mg (79 % d.Th.), F. 256° .
Nach einer weiteren Sublimation stieg der Schmelzpunkt auf 262°. Die Substanz zeigt im Kernresonanzspektrum ein Singulett bei 8,25 τ und hatte gaschromatographisch die gleiche Retentionszeit wie Adamantan (AEB 122/80°/He).

Der Versuch wurde wiederholt unter Einsatz von 0,024 Mol Tri-n-butyl-zinndeuterid (Herkunft: Prof. W.P. Neumann, Gießen) und führte zum gleichen Resultat.
Die Ausbeute betrug in diesem Fall 410 mg (71 % d.Th.).

3. Photooximierungsversuche

a) Apparatives

Die Photooximierungen wurden mit der in Abbildung 2 (siehe Seite 64) schematisch dargestellten Photooximierungsanlage ausgeführt.
Chlor und Chlorwasserstoff wurden aus Gasflaschen entnommen; Stickstoffmonoxid wurde in einem Kippschen Apparat aus Natriumnitrit und 4 n Schwefelsäure entwickelt. Zur Trocknung wurden alle drei Gase durch Waschflaschen (g) mit konzentrierter Schwefelsäure und anschließend durch Trockenrohre (i) geleitet,



A) Gasdosieranlage
B) Begasungsgefäß

a) Tauchlampe
b) Lampenkühler
c) Thermometerfinger
d) Fritte
e) Rückflußkühler
f) Kühlfalle
g) Waschflaschen
h) Gasdosierhahn
i) Trockenpatronen
k) Patrone mit Katalysator

Abbildung 2 : Schematische Gesamtansicht der Photooximierungsanlage

die mit Phosphorpentoxid auf Bimskies, bzw. Silicagel (beim Chlorwasserstoff) gefüllt waren. Vor dem Eintritt in das Begasungsgefäß wurden die Gase Chlor und Stickstoffmonoxid vereinigt und gemeinsam über einen Katalysator (Perlkatalysator alt der Kalichemie AG) geleitet. Nach dem Austritt der Gase aus der Katalysatorpatrone wurde der Chlorwasserstoff hinzugefügt.
Auf folgende Weise wurden die drei Gasströme reguliert:
Das Chlor durchströmte einen mit chlorgesättigter Schwefelsäure gefüllten Druckregler. Die NO-Menge wurde durch ein Drosselventil geregelt, die HCl-Menge durch Betätigung des Bombenventils. Zur genauen Dosierung passierten alle drei Gase einen Strömungsmesser. Dieser bestand aus einer engen Düse, durch die das betreffende Gas strömte. Die Druckdifferenz vor und hinter der Düse war ein Maß für die durchströmende Gasmenge. Zur Eichung der Dosieranlage wurden die Gasmengen, die bei verschieden großen Druckdifferenzen von den Düsen durchgelassen wurden, gemessen, auf Normalbedingungen umgerechnet und in einer Eichkurve gegen die Druckdifferenz aufgetragen. Das Stickstoffmonoxid wurde in einer Bunte-Bürette über gesättigter Natriumchloridlösung gasvolumetrisch bestimmt.
Das Begasungsvolumen betrug bei allen Versuchen 45 ml.
Als Lichtquelle diente eine Quecksilberhochdrucklampe Q 81 der Quarzlampengesellschaft Hanau. Zwischen Lampe und Begasungslösung befand sich eine Schicht strömendes Kühlwasser, die die Begasungslösung vor der Erwärmung durch die Lampe schützte. Die Gase, die das Oximierungsgefäß verließen, wurden durch einen Rückflußkühler (e) in eine auf -78° gekühlte Falle (f) geleitet. In dieser Falle wurde nicht umgesetztes Nitrosylchlorid aufgefangen.

b) Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Photooximierung

Vor Beginn der Begasung wurde die zu oximierende Lösung eine halbe Stunde lang mit Chlorwasserstoff gesättigt und gleichzeitig auf die gewünschte Reaktionstemperatur gekühlt. Während dieser Zeit wurde die Gasdosier- und Trockenanlage mit den vorgesehenen Gasen gespült. Die Quecksilberlampe wurde vor

Begasungsbeginn etwa 1o Minuten lang eingeschaltet, bis sie ihre größte Leuchtstärke erreicht hatte. Bei allen Oximierungsversuchen wurde mit einem molaren Verhältnis von Chlor zu Stickstoffmonoxid von 1 : 2,5 gearbeitet.
Es wurden o,667 l Chlor pro Stunde eingeleitet (= o,o3o3 Mol), dazu die entsprechende Menge NO und etwa 1 l Chlorwasserstoff. Das Begasungsvolumen betrug in allen Fällen 5o ml . Die Begasungslösung färbte sich sofort nach Beginn der Begasung gelb und wurde bald trübe. Die Oximhydrochloride fielen entweder kristallin aus oder schieden sich als zähflüssige Öle oben auf der Begasungslösung oder am Boden des Begasungsgefäßes ab. Nach vollständigem Verbrauch des Kohlenwasserstoffs, der sich dadurch bemerkbar machte, daß sich die Begasungslösung durch Anhäufung von Nitrosylchlorid braun färbte, wurde die Zufuhr von Chlor und Stickstoffmonoxid abgestellt und noch zwei Stunden lang unter andauernder Belichtung Chlorwasserstoff eingeleitet. Hiernach war die Lösung in allen Fällen klar und fast farblos geworden.
Die Aufarbeitung wurde nach zwei verschiedenen Methoden vorgenommen. Entweder(Methode A) wurde der gesamte Inhalt des Begasungsgefäßes mit eiskalter 2 n Natronlauge extrahiert. Der alkalische Extrakt wurde dann unter Kühlung mit 2 n Schwefelsäure neutralisiert und anschließend ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde nach dem Trocknen über Natriumsulfat eingedampft, wobei die Oxime zurückblieben. Bei den Oximen des deuterierten Dekalins und des dideuterierten Methylcyclohexans, bei denen die Gefahr des Isotopenaustausches in alkalischer Lösung bestand, wurde so verfahren (Methode B), daß das ausgeschiedene Oximhydrochlorid in eine Reibschale überführt wurde, in der sich etwa 3o g Natriumhydrogencarbonat befanden. Das Oximhydrochlorid wurde mit dem Salz gründlich verrieben und anschließend mit 2oo ml Wasser versetzt. Die wäßrige Suspension des Oxims wurde dann ausgeäthert und weiterverarbeitet wie eben beschrieben.

c) Herstellung von Derivaten der Oxime für die gaschromatographische und massenspektrometrische Untersuchung

Alle erhaltenen Oxime wurden mit 2 n Schwefelsäure eine halbe Stunde lang unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten

wurde die saure Lösung mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und dem Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand gaschromatographiert. Die experimentellen Bedingungen der Gaschromatographie werden im folgenden bei jeder untersuchten Verbindung aufgeführt.

Für die massenspektrometrische Untersuchung wurden die aus dem Methylcyclohexan und dem Dekalin erhaltenen Oxime auf folgendem Wege in Anlehnung an eine Vorschrift von Sergejewa[85] in die Oxim-O-Trimethylsilyäther überführt: Äquimolare Mengen des betreffenden Oxims (etwa 5oo mg), sowie von Trimethylsilylchlorid (Herkunft: Wacker-Chemie, München) und Triäthylamin wurden in 5o ml absolutem Benzol gelöst. Nach 12 Stunden wurde das ausgeschiedene Triäthylaminhydrochlorid abfiltriert. Das Benzol wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das zurückbleibende ölige Trimethylsilylderivat ohne weitere Reinigung für die massenspektrometrischen Untersuchungen eingesetzt.

Aus den übrigen untersuchten Oximen wurden nach folgender Vorschrift die 2,4-Dinitrophenylhydrazone hergestellt[1o2]:
o,4 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin wurden mit 2 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Die Lösung wurde dann mit 3 ml Wasser langsam und unter Rühren verdünnt. Zu der heißen Lösung wurden 1o ml Äthanol hinzugegeben.
2oo mg des betreffenden Oxims, gelöst in 5 ml Äthanol wurden mit 5 ml der eben beschriebenen Reagenslösung versetzt. Nach 12 Stunden wurde das ausgefallene 2,4-Dintrophenylhydrazon abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert.

d) Photooximierung der einzelnen Kohlenwasserstoffe

In dieser Beschreibung werden nur diejenigen Versuchseinzelheiten angegeben, die sich aus der allgemeinen Beschreibung der Photooximierungsversuche (Abschnitte a, b und c) nicht entnehmen lassen.

1. cis-Dekalin, trans-Dekalin und Dekalin-9-d (Isomerengemisch)

Eingesetzte Kohlenwasserstoffmenge: jeweils 3 g (o,o2 Mol)
Begasungsdauer: 4o Minuten. Aufarbeitung nach Methode b.

Ausbeuten an Rohoximgemisch, bezogen auf eingesetzten Kohlenwasserstoff: 2,5 g (69 %); 2,3 g (63 %) bzw. 2,35 g (65 %)
Gaschromatographische Untersuchung der Dekalone:
(AEB 7 , 210°/He/2 µl)
Eine Beschreibung der Gaschromatogramme findet sich auf Seite 33 dieser Arbeit.

2. Methylcyclohexan und Methylcyclohexan-1,7-d_2

Eingesetzte Kohlenwasserstoffmenge: jeweils 3 g (0,03 Mol)
Begasungsdauer: 45 Minuten . Aufarbeitung nach Methode B .
Ausbeute: 3,2 g (82 %)
Gaschromatographische Untersuchung der Ketone: (AEB 7 ,120°/ He/ 3 µl)
In Übereinstimmung mit den Angaben von Müller und Salamon [4] zeigten sich im Gaschromatogramm drei Peaks im Flächenverhältnis von 1,3 : 2 : 1 .

3. 7,7-Dimethyl-norbornan und 7,7-Dimethylnorbornan-1-d

Eingesetzte Kohlenwasserstoffmenge: 1,5 g (0,012 Mol)
Begasungsdauer: 20 Minuten. Aufarbeitung nach Methode A .
Ausbeute: 1,55 g (84 %) eines bräunlichen Oxims, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus wäßrigem Äthanol farblos war.
F. 67° (Lit.[78]: 69 - 71°)
Durch Verseifung entstand ein gaschromatographisch einheitliches Keton (AEB 7 , 100°/He)
mit dem Schmelzpunkt 105 - 108° .
Schmelzpunkt des 2,4-Dinitrophenylhydrazons: 116° .

4. Norbornan und Norbornan-1,4,7-d_3

Eingesetzte Kohlenwasserstoffmenge: 1 g (0,01 Mol)
Begasungsdauer: 20 Minuten. Aufarbeitung nach Methode A .
Ausbeute: 1,15 g (88 %) Rohoxim. Das bräunliche, ölige Oxim wurde im Kugelrohr destilliert und erstarrte bald
F. 43 - 45° (Lit.[103]: 39 - 45°)
2,4-Dinitrophenylhydrazon: F. 128 - 129° (Lit.[104]: 129 -130°)

5. Bicyclo(2.2.2)octan und Bicyclo(2.2.2)octan-1-d

Eingesetzte Kohlenwasserstoffmenge: 1 g (o,oo91 Mol)
Begasungsdauer: 2o Minuten. Aufarbeitung nach Methode A .
Ausbeute: o,96 g (76 %) Rohoxim, das nach Umkristallisieren aus wäßrigem Äthanol bei 115° schmolz (Lit.[105]: 117 - 118°)
Durch Verseifung entstand ein gaschromatographisch (AEB 122 , 1oo°/He) einheitliches Keton. 2,4-Dinitrophenylhydrazon: F. 165 - 166° (Lit.[106]: 166 - 167°)

6. Adamantan und Adamantan-1,3,5,7-d_4

Eingesetzte Kohlenwasserstoffmenge: 2 g (o,o14 Mol)
Begasungsdauer: 3o Minuten. Aufarbeitung nach Methode A .
Ausbeute: 1,65 g (72 %) Rohoxim. Schmelzpunkt nach Umkristallisieren aus Petroläther: 161° (Lit. [39]: 162,8 - 163,6°)
2,4-Dinitrophenylhydrazon: F. 2o8 - 21o° (Lit.[39]: 213,5 - 214,5°) .

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) E.V. Lynn, J.Amer.chem.Soc. 41, 368 (1919)
2) O. Piloty und H. Steinbock, Ber.dtsch.chem.Ges. 35, 3104 (1902)
3) Eu. Müller, H.G. Padeken, M. Salamon und G. Fiedler, Chem.Ber. 98, 1893 (1965)
4) Eu. Müller und M. Salamon, Chem.Ber. 98, 3501 (1965)
5) Eu. Müller und G. Fiedler, Chem.Ber. 98, 3493 (1965)
6) Eu. Müller und U. Heuschkel, Chem.Ber. 92, 71 (1959)
7) K. Witte, Diplomarbeit, Universität Tübingen 1959
8) Eu. Müller und H. Metzger, Chem.Ber. 88, 165 (1955)
9) Eu. Müller, H. Metzger und D. Fries, DBP 1 001 983 (1955)
10) Eu. Müller, G. Fiedler und J. Heiß, Chem.Ber. 101, 765 (1968)
11) M. Pape, Fortschr.chem.Forsch. 7, 588 (1967)
12) Privatmitteilung der Firma Toyo Rayon
13) Eu. Müller, H. Metzger, D. Fries, U. Heuschkel, K. Witte, E. Waidelich und G. Schmid, Angew.Chem. 71, 229 (1959)
14) Eu. Müller, Melliand Textilber. 44, 596 (1963)
15) M. Pape, Fortschr.chem.Forsch. 7, 559 (1967)
16) P.G. Ashmore und J. Chanmugam, Trans.Faraday Soc. 49, 265 (1953)
17) C.F. Goodeve und S. Katz, Proc.Roy.Soc. [London] Ser. A 172, 432 (1959)
18) G.B. Kistiakowsky, J.Amer.chem.Soc. 52, 102 (1930)
19) K. Atwood und G.K. Rollefson, J.chem.Physics 9, [illegible] (1941)
20) L.A.K. Staveley und C.N. Hinshelwood, Nature 137, [illegible] (1936)
21) C.F. Reed und C.L. Horn, Amer.Pat. 2 046 090 (1933)
22) Eu. Müller und E.W. Schmidt, Chem.Ber. 96, 305 (1963)
23) M.S. Kharash u. H.C. Brown, J.Amer.chem.Soc. 62, 454 (1940)
24) Eu. Müller und H. Huber, Chem.Ber. 96, 670 (1963)
25) R.G.R. Bacon, R.G. Guy, R.S. Irwin und T.A. Robinson, Proc.Chem.Soc. 1959 , 304
26) C. Walling und M.F. Mayahi, J.Amer.chem.Soc. 81, 1485 (1959)

27) L. Horner und H. Schlafer, Liebigs Ann.Chem. 635, 31 (1960)
28) A. Deschamps, P.Baumgartner und C. Roux-Guerraz, C.R.hebd.Seances Acad.Sci. 260, 4514 (1965)
29) H.B. Hass, E.T. McBee und P. Weber, Ind.Eng.Chem. 27, 1190 (1935)
30) F. Asinger, Chemie und Technologie der Paraffinkohlenwasserstoffe, Akademie-Verlag, Berlin 1956 , S. 625
31) Eu. Müller, M. Salamon und K. Scheffler, unveröffentlichte Ergebnisse
32) A.A. Artemjew, A.A. Strelzowa, Je.W. Genkina und R.Sa. Wulfsson, Chem.Wiss.Ind. [UdSSR] 3, 629 (1958)
33) R.K. Lyon und D.H. Levy, J.Amer.chem.Soc. 83, 4290 (1961)
34) J. Hine, Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie, 2.Aufl. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1960 , S.80
35) G. Collin, R. Höhn, H.G. Hauthal, H. Hübner, W. Pritzkow, W. Rolle, H. Schaefer und M. Wahren, Liebigs.Ann.Chem. 702, 55 (1967)
36) A. Deschamps, Dissertation, Universität Paris 1966
37) H. Stetter und C. Wulff, Chem.Ber. 93, 1666 (1960)
38) G.W. Smith und H.D. Williams, J.org.Chemistry 26, 2207 (1961)
39) H. Stetter, M.Schwarz und A. Hirschhorn, Chem.Ber. 92 1629 (1959)
40) H. Koch und W. Haaf, Angew.Chem. 72, 628 (1960)
41) P.v.R. Schleyer und H.D. Nicholas, J.Amer.chem.Soc. 83, 182 (1961)
42) R.C. Fort jr. und P.v.R. Schleyer in "Advances in Alicyclic Chemistry", Academic Press, New York und London 1966 , S. 346
43) G. Baumeyer, Diplomarbeit, Universität Tübingen 1963
44) W. Hückel, Liebigs Ann.Chem. 474, 129 (1929)
45) R.A. Benkeser, R.E. Robinson, D.M. Sauve und O.H. Thomas, J.Amer.chem.Soc. 77, 3232 (1955)
46) A.S. Hussey, J.F. Sauvage und R.H. Baker, J.org.Chemistry 26, 256 (1961)
47) R.A. Benkeser und E.M. Kaiser, J.org.Chemistry 29, 955 (1964)
48) H.C. Brown und G. Zweifel, J.Amer.chem.Soc. 83, 1241 (1961)
49) J.A. Osborn, F.H.Jardine, J.F. Young und G. Wilkinson, J.Chem.Soc. [London] (A) 1966 , 1711

5o) A.J. Birch und K.A.M. Walker, J.Chem.Soc. [London] (C) 1966 , 1894
51) W. Voelter und C. Djerassi, Chem.Ber. 1o1, 58 (1968)
52) R.G. Clemo und J. Ormston, J.Chem.Soc. [London] 1932 , 1778
53) H.G. Kuivila und L.A. Menapace, J.org.Chemistry 28, 2165 (1963)
54) F.D. Greene und N.N. Lowry, J.org.Chemistry 32, 875 (1967)
55) Org.Synth., Coll. Vol.IV , S. 612
56) W.v.E. Doering, M. Levitz, A. Sayigh, M. Sprecher und W.P. Whelan, J.Amer.chem.Soc. 75, 1oo8 (1953)
57) R.L. Bixler und C. Niemann, J.org.Chemistry 23, 742 (1958)
58) P.D. Bartlett und L.H. Knox, J.Amer.chem.Soc. 61, 3184 (1939)
59) J.K. Kochi, J.org.Chemistry 3o, 3265 (1965)
6o) S. Winstein und T.G. Traylor, J.Amer.chem.Soc. 78, 2597 (1956)
61) C.F. Wilcox und J.G. Zajacek, J. org. Chemistry 29, 22o9 (1964)
62) A. Roedig und L. Hörnig, Chem.Ber. 88, 2oo3 (1955)
63) L. Schmerling, Amer.Pat. 2 881 223 C.A. 53, 17o13 b (1959)
64) K.V. Scherer jr., Tetrahedron Letters [London] 1966 , 5685
65) S.B. Soloway, A.M. Daniana, J.W. Sims, H. Bluestone und R.E. Lidov, J.Amer.chem.Soc. 82, 5377 (196o)
66) R.M. Silverstein und G.C. Bassler, Spectrometric Identification of Organic Compounds, John Wiley u. Sons, Inc., New York London Sidney 1964 , S. 84
67) A.A. Sayigh, Dissertation, Columbia Universität New York 1952
68) W.P. Whelan, Dissertation, Columbia Universität New York 1952
69) A.I. Vogel, Practical Organic Chemistry, Longmans, Green u. Co., London, New York, Toronto, 3.Aufl. 1956 , S. 261
7o) C.A. Grob, M. Ohta, E. Renk und A. Weiss, Helv.chim.Acta 41, 1191 (1958)
71) J.C. Kauer, Franz.Pat. 1 345 138 (1963) C.A. 6o, 144o7 (1964)
72) Z. Suzuki und K. Morita, J.org.Chemistry 32, 31 (1967)

73) J. Kopecký und J. Šmejkal, Tetrahedron Letters [London] 1967 , 1931
74) R.C. Fort jr. und P.v.R. Schleyer in "Advances in Alicyclic Chemisty", Academic Press, New York und London 1966 , S. 354
75) H. Stetter und M. Krause, Tetrahedron Letters [London] 1967 , 1841
76) P. Bruck, D. Thompson und S. Winstein, Chem.and Ind. 1960 , 405
77) W.P. Neumann und R. Sommer, Angew.Chem. 75, 788 (1963)
78) O. Wallach, Liebigs Ann.Chem. 300, 316 (1898)
79) W. Hückel, Liebigs Ann.Chem. 441, 34 (1925)
80) H.E. Zimmermann und A. Mais, J.Amer.chem.Soc. 81, 3644 (1959)
81) D. Goldsmith, D. Becher, S. Sample und C. Djerassi, Tetrahedron [London] Suppl. 7 1966 , 145
82) C. Djerassi und S.D. Sample, Nature [London] 208, 1314 (1965)
83) P.D. Bartlett und G.F. Woods, J.Amer.chem.Soc. 62, 2933 (1940)
84) H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D.H. William, Mass Spectrometry of Organic Compounds, Holden-Day Inc., San Francisco, Cambridge, London, Amsterdam 1967 , S.471
85) Z.I. Sergejewa, Z. Matwejewa und M.G. Woronkow, J.allg. Chem. [UdSSR] 31, 201 (1961)
86) K. Biemann, Mass Spectrometry, McGraw-Hill, New York 1962 , Kapitel 5
87) J.H. Beynon, Mass Spectrometry and its Application to Organic Chemistry, Elsevier, Amsterdam 1962
88) A.F. Bickel, J. Knotnerus, E.C. Kooyman und G.C. Vegter, Tetrahedron [London] 9, 230 (1960)
89) K.B. Wiberg, Chem.Reviews 1955 , 713
90) E.C. Kooyman und G.C. Vegter, Tetrahedron [London] 4, 382 (1958)
91) C. Walling und M.F. Mayahi, J.Amer.chem.Soc. 81, 1485 (1959)
92) D.A. Brueckner, T.A. Harmor, J.M. Robertson und G.A. Sim, J.chem.Soc. [London] 1962 , 799

93) H.W. Geluk und J.M.L.A. Schlatmann, Chem.Comm. [London] 1967 , 426
94) P.D. Bartlett, R.E. Pincock, J.H. Rolston, W.G. Schindel und L.A. Singer, J.Amer.chem.Soc. 87, 2590 (1965)
95) E.V. Lynn und H.L. Arkley, J.Amer.chem.Soc. 45, 1045 (1923)
96) G. Fiedler, Dissertation, Universität Tübingen 1966
97) F.D. Greene und N.N. Lowry, J.org.Chemistry 32, 882 (1967)
98) A. Streitwieser jr., C. Verbit und P. Stang, J.org. Chemistry 29, 3706 (1964)
99) G. Komppa und T. Hasselstrom, Liebigs Ann.Chem. 496, 164 (1932)
100) G. Komppa und S. Beckmann, Liebigs Ann.Chem. 512, 172 (1934)
101) H. Stetter und C. Wulff, Chem.Ber. 93, 1366 (1960)
102) R.L. Shriner, R.C. Fuson, D.Y. Curtin, The Systematic Identification of Organic Compounds, 5.Aufl. John Wiley u. Sons Inc., New York, London, Sidney 1964 , S. 126
103) H.K. Hall jr., J.Amer.chem.Soc. 82, 1209 (1960)
104) H. Hart und R.A. Martin, J.Amer.chem.Soc. 82, 6362 (1960)
105) G. Komppa, Ber.dtsch.chem.Ges. 68, 1267 (1935)
106) H.M. Walborsky und D.F. Loncrini, J.Amer.chem.Soc. 76, 5396 (1954)

L E B E N S L A U F

Geboren wurde ich am 15. April 1937 als Sohn des Volksschullehrers Paul Trense und seiner Ehefrau Louise geb. Jürgens in Menzlin (Kreis Greifswald).
Die Volksschule besuchte ich vom Herbst 1942 an, seit dem Frühjahr 1950 den altsprachlichen Zweig der Kaiser-Karl-Schule in Itzehoe (Schleswig-Holstein).
Dort legte ich am 28. Februar 1957 die Reifeprüfung ab.
Das Chemiestudium begann ich im Sommersemester des gleichen Jahres an der Universität Kiel. Die Diplom-Vorprüfung bestand ich am 16. Dezember 1960 . Im Sommersemester 1961 setzte ich das Studium an der Universität Tübingen fort.
Nach der mündlichen Diplomprüfung im November 1963 fertigte ich die Diplomarbeit "Beiträge zur Kenntnis des Mechanismus und der sterischen Verhältnisse bei der Photooximierung des trans-Dekalins" an. Seit Mai 1965 war ich im Chemischen Institut der Universität unter der Leitung von Professor Dr. Eugen Müller mit der Arbeit an der vorliegenden Dissertation beschäftigt.
Seit dem Juli 1966 war ich mit der Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Chemischen Institut beauftragt.

Im März 1967 heiratete ich Hanna Trense geb. Wamser.

Meine akademischen Lehrer waren in Kiel die Professoren:
R. Grewe, H. Hahn, R. Juza, H. Kleinfeller, W. Kroebel, W. Lochte-Holtgreven, H. Martin, A. Mondon und H. Thiele
und in Tübingen die Professoren:
E. Bayer, W. Bues, W. v.Engelhardt, M. Hanack, H. Hellmann G. Kortüm, F. Lingens, Eu. Müller, G. Opitz, W. Rüdorff
und der Privatdozent H. Suhr.

Druck: Polyfoto Dr. Vogt KG
Stuttgart 1, Königstraße 19a
Telefon 291063

Druck: Polyfoto Dr. Vogt KG
Stuttgart 1, Königstraße 19a
Telefon 291063